

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TERMOMECAÁNICA DE MATERIALES POROSOS MULTIFUNCIONALES A BASE DE POLI(ALCOHOL VINÍLICO)

Presentado por los Bachilleres:

Bonillo P., Ramón A.

Medina A., Javier A.

Ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela

Para optar al Título de Ingeniero Mecánico

Terrassa, 2014

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TERMOMECAÁNICA DE MATERIALES POROSOS MULTIFUNCIONALES A BASE DE POLI(ALCOHOL VINÍLICO)

Tutor Académico: Prof. Crisanto Villalobos

Tutor Industrial: Dr. José Ignacio Velasco

Presentado por los Bachilleres:

Bonillo P., Ramón A.

Medina A., Javier A.

Ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela

Para optar al Título de Ingeniero Mecánico

Terrassa, 2014



ACTA

Los abajo firmantes, Miembros del Jurado Examinador designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Mecánica para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres:

Ramón Bonillo y Javier Medina
Titulado

“Preparación y Caracterización Estructural y Termomecánica de Materiales Porosos Multifuncionales a Base de Poli (Alcohol Vínico)”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el Plan de Estudios conducente al Título de Ingeniero Mecánico.

Acta se levanta en la ciudad de Caracas, a los tres días del mes de octubre del año dos mil catorce.

Profa. Tibisay Zambrano
Jurado



Prof. Crisanto Villalobos
Tutor

Prof. Rafael Guerra
Jurado



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA MECANICA

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE PRODUCCIÓN

Caracas, 03 de octubre 2014.

Prof. Gerardo Ramírez
Jefe de la División de Control de Estudios
Facultad de Ingeniería-UCV
Presente.-

Quienes suscriben, Miembros del Jurado Examinador designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Mecánica, nos dirigimos a usted con la finalidad de informarle que hemos decidido otorgarle a los Bachilleres:

Ramón Bonillo Y Javier Medina
CI. 20.363.729 CI. 19.242.088

MENCIÓN HONORIFICA TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Por la excelencia demostrada en la realización del Trabajo Especial de Grado, titulado

*“Preparación y Caracterización Estructural y
Termomecánica de Materiales Porosos Multifuncionales a
Base de Poli (Alcohol Vinitico)”*

Sin otro particular a que hacer referencia, quedamos de usted.

Tibisay Zambrano
Profra. Tibisay Zambrano
Jurado

Crisanto Villalobos
Prof. Crisanto Villalobos
Tutor

Rafael Guerra
Prof. Rafael Guerra
Jurado

Con todo mi amor se lo dedico a Dios que me lo ha dado todo, a mi madre Cecilia Peña “mi negra” por ser la luz que siempre me guía, por educarme con lo más precioso de su corazón, sin ella no sería quien soy, a mis hermanas que son ejemplos de lucha y perseverancia. A mi esposa Michelle Grimaldo Gruber quien me ha acompañado en este importante viaje, por la paciencia, constancia y el amor que aporta a mi vida. A la casa que vence las sombras por cada experiencia vivida. Carpe Diem

— Ramón Alfredo Benillo Peña

Dedicado a mis padres, quienes han entregado su vida a la labor de formarme con principios y valores, sacrificando su tiempo por el mío y otorgarme las herramientas con las cuales he de construir mi futuro... A mi novia Lorena, por ser la motivación de cada paso que doy, mi fuerza y mi inspiración...

— Javier Antonio Medina Sumaitre

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a nuestro director de tesis, José Ignacio Velasco, por su dedicación y apoyo durante el desarrollo de esta investigación. También por todo el conocimiento y experiencia que nos transmitió.

A la Directora Profesora Dra. Maria Lluïsa MasPOCH y al Profesor Dr. Antonio Martínez, que nos dieron la oportunidad de pertenecer al equipo de investigadores del Centre Català del Plàstic (CCP). A todos los profesores del CCP por su ayuda constante en ámbitos técnicos y personales: dentro de ellos Vera, Marcelo, Silvia y Miguel.

Al Dr. profesor Crisanto Villalobos, quien fue pilar fundamental en este proyecto, para que se desarrollara este Trabajo Especial de Grado en otro país. A Gabriel Gedler quien nos permitió la interacción con el CCP.

A nuestros compañeros y amigos quienes constantemente nos han brindado su afecto, compartiendo inolvidables momentos: Noel, David, Hooman, Tobías, Javier, Víctor, Hakim, Liang, Claudia y Jonathan.

Cariñosamente agradecemos a Annita y Alba, por su paciencia infinita con nosotros.

Bonillo P. Ramón A.
Medina A. Javier A.

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y
TERMOMECÁNICA DE MATERIALES POROSOS
MULTIFUNCIONALES A BASE DE POLI(ALCOHOL VINÍLICO)**

Tutor académico: Prof. Crisanto Villalobos. Tutor industrial: Dr. J. I. Velasco.

Tesis. Terrassa, Barcelona, España. Centro Catalán del Plástico. 2014

PVA, ESPUMAS POLIMÉRICAS, NANOPARTÍCULAS, TERMOMECÁNICO

RESUMEN

Se presenta la influencia de nanopartículas y carga mineral sobre las propiedades de espumas poliméricas a base de poli(alcohol vinílico) (PVA). Nanocompuestos de PVA y carbonato de calcio (CaCO_3) fueron preparados y comparados con sus homónimos con nanopartículas de grafeno (xGnP) y montmorillonita (MMT). Sus propiedades morfológicas, térmicas, termomecánicas y comportamiento frente al fuego fueron evaluadas mediante ensayos de microscopia electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termomecánico dinámico (DMTA) y cono calorimétrico respectivamente.

Los resultados demostraron que la incorporación de nanocargas resulta en espumas más isotrópicas, con mayor densidad celular y menores tamaños de celdas. Por otra parte se observó una supresión de las señales de transición térmica en composiciones con más del 60 % de CaCO_3 y nanopartículas; al mismo tiempo ocurre un incremento en la temperatura de fusión con la presencia de dichos aditivos. También se comprobó la capacidad de las nanopartículas para reforzar mecánicamente las espumas, reflejo del aumento en su módulo de almacenamiento; así como la inducción a la formación de nuevas fases amorfas y cristalinas en el material sólido y espumado. Finalmente se evidenció que la presencia de CaCO_3 en el polímero, mejora sus propiedades frente al fuego, lo cual es aún más significativo en aquellos compuestos espumados.

Bonillo P. Ramón A.
Medina A. Javier A.

**PREPARATION AND THERMO-MECHANICAL AND
STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MULTIFUNCTIONAL
POLYMERIC FOAMS BASED ON POLY(VINYL ALCOHOL)**

Academic tutor: Prof. Crisanto Villalobos. Industrial tutor: Ph.D. J. I. Velasco.
Terrassa, Barcelona, Spain. Centre Català del Plàstic. 2014

PVA, POLYMERIC FOAMS, NANOPARTICLES, THERMO-MECHANICAL

ABSTRACT

The influence of nanoparticles and mineral filler on the properties of foamed Poly(vinyl alcohol) (PVA) is presented. PVA and calcium carbonate (CaCO_3) nanocomposites were prepared and compared to their equivalents with graphene nanoparticles (xGnP) and montmorillonite (MMT). Their morphological, thermal, thermo-mechanical and fire behavior properties were evaluated through scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical-thermal analysis (DMTA) and cone calorimeter respectively.

The results showed that the addition of nanofillers promotes more isotropic foams with increased cell density and smaller cell size. Moreover a suppression of the thermal transition signals in compositions with more than 60 % of CaCO_3 and nanoparticles was observed; while an increase occurs in the melting temperature with the presence of these additives. The ability of nanoparticles to mechanically reinforce foams, reflecting an increase in storage modulus was also found; as well as inducing the formation of new amorphous and crystalline phases in the solid and foamed material. Finally it was shown that the presence of CaCO_3 in the polymer improves its fire behavior properties, which is even more significant for those foamed composites.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	V
RESUMEN	VI
ABSTRACT	VII
ÍNDICE	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABLAS	XIV
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	XV
INTRODUCCIÓN	XVI
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN	1
1.1 MARCO DE LA TESIS	1
1.2 ANTECEDENTES	2
1.2.1 <i>Formación de espumas poliméricas mediante disolución de CO₂</i>	2
1.2.2 <i>Carga mineral y nanocompuestos</i>	4
1.2.3 <i>Formulaciones ignifugas</i>	7
1.3 OBJETIVO GENERAL	10
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
1.5 ALCANCES	11
1.6 LIMITACIONES	11
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	12
2.1 MATERIALES POLIMÉRICOS.....	12
2.1.1 <i>Poli(alcohol vinílico) (PVA)</i>	12
2.1.2 <i>Polipropileno (PP)</i>	15
2.2 CARGAS MINERALES Y NANOCOMPUESTOS	16
2.2.1 <i>Carbonato de calcio (CaCO₃)</i>	17
2.2.2 <i>Montmorillonita (MMT)</i>	17
2.2.3 <i>Grafeno (xGnP)</i>	18
2.3 MATERIALES CELULARES	19
2.3.1 <i>Clasificación de las espumas</i>	20
2.3.2 <i>Aplicaciones</i>	20
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	22
2.4.1 <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	22
2.4.2 <i>Análisis Termomecánico Dinámico (DMTA)</i>	23

2.4.3	Cono calorimétrico	25
CAPÍTULO 3: MARCO METODOLÓGICO		27
3.1	PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS Y NANOCOMPUESTOS	27
3.1.1	Trabajo preliminar.....	27
3.1.2	Compuestos elaborados de PP/PVA y a base de PVA cargados con CaCO_3 y CaCO_3 reforzados con nanopartículas.....	29
3.2	ESPUMACIÓN	32
3.3	CARACTERIZACIÓN	34
3.3.1	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	34
3.3.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	34
3.3.3	Análisis Termomecánico Dinámico (DMTA)	35
3.3.4	Cono calorimétrico	36
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....		38
4.1	CARACTERIZACIONES PREVIAS.....	38
4.1.1	Densidad.....	38
4.1.2	Morfología y propiedades	39
4.2	CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	43
4.2.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	43
4.2.2	Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA).....	48
4.2.3	Cono calorimétrico	57
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		61
5.1	DISCUSIÓN GENERAL.....	61
5.2	CONCLUSIONES	62
5.3	LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.....	64
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		65
REFERENCIAS ELECTRÓNICAS		68
APÉNDICES		69
APÉNDICE A)-TERMOGRAMAS DE LOS COMPUESTOS SÓLIDOS DE LA SERIES A Y B MEDIANTE ENSAYO DSC.....		69
A.1)	Compuesto sólido de PVA	69
A.2)	Compuesto sólido de PVA + 20% de CaCO_3	69
A.3)	Compuesto sólido de PVA + 40% de CaCO_3	70
A.4)	Compuesto sólido de PVA + 60% de CaCO_3	70
A.5)	Compuesto sólido de PVA + 20% de (CaCO_3 + Nano).....	71
A.6)	Compuesto sólido de PVA + 40% de (CaCO_3 + Nano).....	71

A.7) Compuesto sólido de PVA + 60% de (CaCO ₃ + Nano).....	72
A.8) Compuesto sólido de PP	72
A.9) Compuesto sólido de PP + 20% de PVA	73
A.10) Compuesto sólido de PP + 40% de PVA	73
A.11) Compuesto sólido de PP + 60% de PVA	74
APÉNDICE B) TERMOGRAMAS DE LOS COMPUESTOS SÓLIDOS Y LAS ESPUMAS DE LA SERIE B MEDIANTE ENSAYO	
DMTA	75
B.1) Compuesto sólido de PVA	75
B.2) Compuesto sólido de PVA + 40 % de CaCO ₃	75
B.3) Compuesto sólido de PVA + 60 % de CaCO ₃	76
B.4) Compuesto sólido de PVA + 70 % de CaCO ₃	76
B.5) Compuesto sólido de PVA + 40 % de (CaCO ₃ + Nano).....	77
B.6) Compuesto sólido de PVA + 60 % de (CaCO ₃ + Nano).....	77
B.7) Compuesto sólido de PVA + 70 % de (CaCO ₃ + Nano).....	78
B.8) Espuma de PVA + 40 % de CaCO ₃	78
B.9) Espuma de PVA + 40 % de (CaCO ₃ + Nano).....	79
B.10) Espuma de PVA + 60 % de (CaCO ₃ + Nano).....	79
APÉNDICE C) REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LA EVOLUCIÓN DE LA LLAMA EN LOS COMPUESTOS SÓLIDOS Y LAS ESPUMAS	
.....	80
C.1) Secuencia fotográfica del PVA	80
C.2) Secuencia fotográfica del Compuesto PVA + 40% CaCO ₃	81
C.3) Secuencia fotográfica del Compuesto sólido PVA + 60% CaCO ₃	82
C.4) Secuencia fotográfica del Compuesto sólido PVA + 70% CaCO ₃	83
C.5) Secuencia fotográfica del Compuesto sólido PVA + 40% (CaCO ₃ + Nano)	84
C.6) Secuencia fotográfica del Compuesto sólido PVA + 60% (CaCO ₃ + Nano)	85
C.7) Secuencia fotográfica del Compuesto sólido PVA + 70% (CaCO ₃ + Nano)	86
C.8) Secuencia fotográfica de la espuma de 60% PVA + 40% CaCO ₃	87
C.9) Secuencia fotográfica de la espuma de 60% PVA + 40% (CaCO ₃ + Nano)	88

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 MATERIALES CELULARES NATURALES. (A) CORCHO, (B) MADERA DE PINO, (C) HUESO TRABECULAR Y (D) CRÁNEO.....	2
FIGURA 1.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ESTRUCTURA DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO (TIEMPO DE CONTACTO=240 MIN). (A) 55 °C; (B) 75 °C; (C) 85 °C; (D) 125 °C.....	3
FIGURA 1.3 RESISTENCIA PROMEDIO A LA COMPRESIÓN A UN VALOR DE 25 % DE DEFORMACIÓN DE COMPUESTOS PVA-CACO ₃ , MUESTRA DEL INCREMENTO DESDE COM-1, COM-2 Y COM-3 CON UN CONTENIDO DE CACO ₃ DE 16.7, 37.5 Y 50.0 % EN PESO RESPECTIVAMENTE.....	5
FIGURA 1.4 DSC DE LA REGIÓN DE FUSIÓN PARA NANOCOMPUESTOS CON BAJO CONTENIDO DE MMT (20 °C / MIN): (A) FWHM DE LAS ENDOTERMAS DE FUSIÓN Y SUS CORRESPONDIENTES RASTROS DE DSC ALREDEDOR DE SU T _M	6
FIGURA 1.5 PÉRDIDA DE PESO DEL POLÍMERO OBTENIDA MEDIANTE TGA EN AIRE, PARA PVA Y DOS NANOCOMPUESTOS CON 4 Y 10 % EN PESO DE NA+ MMT.	6
FIGURA 1.6 EVOLUCIÓN DEL HRR CON EL TIEMPO PARA LOS SÓLIDOS.	9
FIGURA 2.1 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLI(ALCOHOL VINÍLICO)	13
FIGURA 2.2 GRANZA O PELLETS DE PVA.....	13
FIGURA 2.3 CONSUMO DE PVA A NIVEL MUNDIAL (2013)	14
FIGURA 2.4 BOLSAS SOLUBLES EN AGUA	14
FIGURA 2.5 DISTRIBUCIÓN HEXAGONAL DE ÁTOMOS DE CARBONO	19
FIGURA 2.6 TERMOGRAMA TÍPICO OBTENIDO MEDIANTE DSC	22
FIGURA 2.7 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA FUERZA SINUSOIDAL Y LA RESPUESTA DESFASADA	23
FIGURA 2.8 TERMOGRAMA DE 100 % PVA	25
FIGURA 3.1 DSC DE GRANZA DE PVA. ACERCAMIENTO EN LA ZONA DE FUSIÓN	28
FIGURA 3.2 OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE MEZCLADO (TEMPERATURA Y TIEMPO)	28
FIGURA 3.3 ESTACIÓN DE MEZCLADO BRABENDER. 1) SOPORTE DE AMASADORA CON MECANISMO Y PARED DORSAL DE LA AMASADORA 2) PARTE DELANTERA DESMONTABLE DE LA AMASADORA 3) CÁMARA DE AMASADO DESMONTABLE 4) PALETAS DE LA AMASADORA.....	29
FIGURA 3.4 ARREGLO DE PLACAS Y MOLDE CUADRADO	30
FIGURA 3.5 PRENSA DE PLATOS CALIENTES IQAP-LAP. PANEL DE CONTROL.....	31
FIGURA 3.6 REPRESENTACIÓN DE UN CORTE TRANSVERSAL DEL REACTOR AUTOCLAVE. A LA IZQUIERDA SE OBSERVA EL PRECURSOR EN EL ESTADO INICIAL (SÓLIDO) Y A LA DERECHA LA FORMACIÓN DE LA ESPUMA.....	32
FIGURA 3.7 PRINCIPALES ELEMENTOS QUE CONFORMAN EL PROCESO DE ESPUMACIÓN POR DISOLUCIÓN DE GAS EN REACTOR AUTOCLAVE	33

FIGURA 3.8 DETALLE DEL REACTOR AUTOCLAVE (BÜSCHIGLASSUSTER STIRRER VESSEL TYPE 3)	33
FIGURA 3.9 DSC (EQUIPO UTILIZADO)	35
FIGURA 3.10 DMTA (EQUIPO UTILIZADO)	35
FIGURA 3.11 PROBETA MECANIZADA PARA DMTA.....	36
FIGURA 3.12 ENSAYO EN CONO CALORIMÉTRICO. PVA, CaCO_3 , MONTMORILLONITA Y GRAFENO	36
FIGURA 3.13 DISCO SÓLIDO PREPARADO PARA ENSAYO EN CONO CALORIMÉTRICO.....	37
FIGURA 4.1 IMÁGENES OBTENIDAS POR SEM. ESPUMA PP 80 / 20 PVA	39
FIGURA 4.2 IMÁGENES OBTENIDAS POR SEM. ESPUMA PVA 30 / 70 CaCO_3	40
FIGURA 4.3 IMÁGENES OBTENIDAS POR SEM. ESPUMAS PVA 60 / 40 CaCO_3	40
FIGURA 4.4 IMÁGENES OBTENIDAS POR SEM. ESPUMAS PVA 60 / 40 CaCO_3 + NANOPARTÍCULAS (XGNP & MMT)	41
FIGURA 4.5 IMÁGENES OBTENIDAS POR SEM. ARISTAS DE ESPUMAS DE PVA 60 / 40 CaCO_3 SIN PARTÍCULAS (IZQUIERDA) CON PARTÍCULAS (DERECHA)	41
FIGURA 4.6 DSC CALENTAMIENTOS DE SERIE B	44
FIGURA 4.7 DSC CALENTAMIENTO SERIE BN.....	44
FIGURA 4.8 DSC ENFRIAMIENTO DE SERIE B	45
FIGURA 4.9 DSC ENFRIAMIENTO SERIE BN.....	45
FIGURA 4.10 DSC ÁREA DE CRISTALIZACIÓN DURANTE EL ENFRIAMIENTO DE LA SERIE A.....	47
FIGURA 4.11 DSC CALENTAMIENTO SERIE A	47
FIGURA 4.12 TERMOGRAMAS DE LOS COMPUESTOS SÓLIDOS DE LA SERIE “B”, VISTOS DE ARRIBA A ABAJO CORRESPONDIENTES A LAS PROPORCIONES DE CaCO_3 (40, 60 Y 70 %) RESPECTIVAMENTE	49
FIGURA 4.13 DIAGRAMA DE TENDENCIA DONDE SE OBSERVA LA RELACIÓN DE LA $\text{TAN}(\Delta)$ VS COMPOSICIÓN	52
FIGURA 4.14 GRÁFICA DE MÓDULO DE ALMACENAMIENTO VERSUS FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE PARTÍCULAS, CORRESPONDIENTE A LA SERIE DE COMPUESTOS “B” CON VALORES COGIDOS A 0 °C.....	54
FIGURA 4.15 GRÁFICA DE MÓDULO DE ALMACENAMIENTO VERSUS FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE PARTÍCULAS, CORRESPONDIENTE A LA SERIE DE COMPUESTOS “B” CON VALORES COGIDOS A 20 °C.....	54
FIGURA 4.16 GRÁFICA DE MÓDULO DE ALMACENAMIENTO VERSUS FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE PARTÍCULAS, CORRESPONDIENTE A LA SERIE DE COMPUESTOS “BN” CON VALORES COGIDOS A 0 °C.....	55
FIGURA 4.17 GRÁFICA DE MÓDULO DE ALMACENAMIENTO VERSUS FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE PARTÍCULAS, CORRESPONDIENTE A LA SERIE DE COMPUESTOS “BN” CON VALORES COGIDOS A 20 °C	55
FIGURA 4.18 MÓDULO DE ALMACENAMIENTO VS DENSIDAD RELATIVA.....	57
FIGURA 4.19 EVOLUCIÓN DEL HRR CON EL TIEMPO PARA LOS SÓLIDOS	58
FIGURA 4.20 THR DE COMPUESTOS DE PVA / CaCO_3 CON Y SIN NANOPARTÍCULAS	59

FIGURA 4.21 PORCENTAJE DE RESIDUO OBTENIDO LUEGO DE EXTINGUIRSE LA LLAMA. ORDENADO EN FORMA
CRECIENTE CON RESPECTO A SU COMPOSICIÓN DE CaCO_3 60

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 3.1 MATRIZ DE COMPOSICIONES PREPARADAS.....	27
TABLA 4.1 DENSIDAD PROMEDIO PARA MUESTRAS SÓLIDAS	38
TABLA 4.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN CELULAR.....	42
TABLA 4.3 RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE DSC PARA COMPOSICIONES SIN ESPUMAR DE LA SERIE B Y BN	46
TABLA 4.4 RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE DSC PARA COMPOSICIONES SIN ESPUMAR DE LA SERIE A.	48
TABLA 4.5 PROPIEDADES TERMOMECÁNICAS DE LOS COMPUESTOS SÓLIDOS PREPARADOS, TOMADAS A PARTIR DE LOS TERMOGRAMAS DEL DMTA.	50
TABLA 4.6 PROPIEDADES TERMOMECÁNICAS DE LAS ESPUMAS PREPARADAS, TOMADAS A PARTIR DE LOS TERMOGRAMAS DEL DMTA.....	51
TABLA 4.7 FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE LA MATRIZ Y DE LAS PARTÍCULAS PRESENTES EN LOS COMPUESTOS	53
TABLA 4.8 VALORES TEÓRICOS DEL MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (E') OBTENIDOS A PARTIR DEL MODELO DE LEY DE MEZCLAS	56
TABLA 4.9 PRINCIPALES PARÁMETROS DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS CURVAS DEL CONO CALORIMÉTRICO	58
TABLA 4.10 PRINCIPALES PARÁMETROS DE LAS ESPUMAS DE LAS ESPUMAS B1 Y BN1	60

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

AR: Relación de Aspecto
CaCO₃: Carbonato de calcio
CCP: Centro Catalán del Plástico
CO₂: Dióxido de Carbono
DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido
DMTA: Análisis Termomecánico Dinámico
E: Módulo de Young
E*: Módulo complejo
E': Módulo de almacenamiento
E'': Módulo de pérdida
E'_c: Módulo de almacenamiento del compuesto
EHC: Calor efectivo de combustión *Effective Heat of Combustion*
E'_m: Módulo de almacenamiento de la matriz
E'_p: Módulo de almacenamiento de las partículas
ER: Relación de Expansión
FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
HRR: Tasa liberación de calor *Heat Release Rate*
K: Conductividad térmica
MLR: Tasa de pérdida de masa *Mass Loss Rate*
MMT: Montmorillonita
OC: Consumo de oxígeno, *Oxygen Consumption*
PHRR: Valor máximo de la tasa de liberación de calor
PP: Polipropileno
PVA: Poli(alcohol vinílico)
PVC: Policloruro de Vinilo
SEM: Microscopia Electrónica de Barrido
SiO₂: Dióxido de Silicio
T: Temperatura
Tan(δ): Ángulo de fase
T_c: Temperatura de cristalización
T_g: Temperatura de transición vítrea
TGA: Análisis Termogravimétrico
THR: Calor total liberado *Total Heat Released*
T_m: Temperatura de fusión
TTI: Tiempo hasta la ignición *Time to Ignition*
UPC: Universidad Politécnica de Cataluña
VD: Dirección Vertical de Crecimiento
WD: Dirección Horizontal de Crecimiento
w_p: Porcentaje en peso de la muestra
X_c: Porcentaje de cristalinidad
xGnP: Grafeno
XRD: Difracción de Rayos-X
 σ : Esfuerzo aplicado sobre el área de sección transversal
 ΔH_m : Entalpía de fusión de la muestra
 ΔH_m^0 : Entalpía teórica del polímero 100 % cristalino
 ϵ : Deformación unitaria
 ρ : Densidad
 ρ_R : Densidad relativa
 ϕ : Tamaño de celda promedio

INTRODUCCIÓN

Las espumas poliméricas vienen siendo ampliamente utilizadas en un gran número de aplicaciones debido a que ofrece una alta relación resistencia-peso, aislamiento térmico y acústico, capacidad de absorber energía, ahorro de material, etc. Por esta razón, hoy en día existe gran interés en el desarrollo de nuevas espumas poliméricas, sus métodos de preparación, características y propiedades. Parte de este interés está centrado sobre materiales compuestos a base de PVA con cargas minerales como el carbonato de calcio (CaCO_3), talco industrial, entre otras.

El CaCO_3 es uno de los minerales más abundantes del planeta, por lo cual es ofrecido a bajo costo. Además aporta alta resistencia, dureza y sirve como barrera frente al fuego. Debido a que el PVA es un polímero con alta polaridad, lo cual resulta en una buena compatibilidad con la mayoría de las cargas orgánicas e inorgánicas, es posible obtener materiales compuestos sin la necesidad de introducir agentes compatibilizantes. Por otra parte el PVA posee buenas propiedades mecánicas y de barrera, además de una excelente resistencia a los ácidos, bases y solventes orgánicos. En general, su biodegradabilidad lo convierte en un polímero ecológico lo cual justifica su creciente popularidad en los últimos años.

Por otra parte, en el amplio campo de aplicaciones que poseen las espumas poliméricas, se busca lógicamente mejorar propiedades mecánicas, térmicas, aislantes, así como otras más. Es por eso que hoy en día, los nanocompuestos vienen siendo investigados con gran interés en el campo de los materiales compuestos. Esto consiste en la incorporación partículas nanométricas a la matriz del material, sea polimérica, metálica o cerámica. En cualquier caso se espera que la inclusión de pequeñas cantidades de nanopartículas produzca un cambio notable en las propiedades de estos materiales.

Según (Antunes, Gedler, Realinho, & Velasco, 2012) es posible producir espumas poliméricas mediante cuatro procesos: a) extrusión directa, en la cual la espuma se genera por descompresión súbita a la salida de una extrusora; b) moldeo por inyección, en el cual

se expande el material dentro de un molde cerrado; c) moldeo por compresión en dos etapas, en la cual se aplica al material presión y calor en una primera etapa para luego ser liberada súbitamente dicha presión en su segunda etapa, la cual provoca la expansión; d) espumación por lotes, donde la matriz polimérica contiene un espumante físico disuelto previamente en ella, el cual expande y provoca la espumación mediante un calentamiento por encima del T_g de la mezcla de gas y polímero o bien por descompresión súbita.

Debido a su versatilidad, la espumación por lotes mediante disolución de CO_2 fue la técnica seleccionada para realizar este trabajo. Esta técnica se basa en la saturación del polímero con el fluido en estado supercrítico dentro de un recipiente de alta presión; seguido de una rápida despresurización hasta alcanzar la presión atmosférica, lo cual induce el crecimiento de celdas de tamaños entre 10 a 100 μm en la matriz polimérica (Reverchon y Cardea, 2006).

Con base en estas ideas, se lleva a cabo el presente trabajo para el cual se han preparado y caracterizado espumas rígidas de densidad media-alta con una estructura de celda cerrada, con una base de PVA con cargas minerales, reforzadas con nanopartículas de montmorillonita y grafeno, con la finalidad de estudiar la influencia de dichas nanocargas en las propiedades de las espumas.

Capítulo 1: FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 MARCO DE LA TESIS

El Centro Catalán del Plástico (CCP) es un centro de investigación y desarrollo, ubicado en el campus de la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC) en Terrassa, Barcelona, España. Reconocido por las asociaciones más representativas e importantes del sector industrial del plástico a nivel internacional y del estado español. Este centro tiene como principal objetivo el desarrollo de nuevas tecnologías para utilizarlas como herramientas esenciales en el crecimiento tecnológico que viven las industrias. Entre ellas se encuentra la línea de investigación de espumas multifuncionales, en la que se enfoca este proyecto, la cual considera la necesidad de estudiar las relaciones existentes entre la estructura y microestructura de dichos materiales multifuncionales y sus propiedades macromecánicas en general, y por ende posibles aplicaciones.

En el CCP se llevan a cabo investigaciones sobre la preparación y caracterización de nuevas espumas a base de compuestos poliméricos, que son mezclados con diversas sustancias reforzando de este forma sus propiedades, obteniendo materiales más versátiles que podrán ser aplicados en múltiples industrias, como la construcción, automoción y aeronáutica.

El proyecto a realizarse en sus instalaciones contempló todo el proceso de preparación e identificación de las propiedades de materiales porosos multifuncionales formados a base de poli(alcohol vinílico) (PVA), con la finalidad de generar una serie de conocimientos aplicables al desarrollo de nuevas tecnologías y la optimización de las ya establecidas, generando así productos con mejores características y mayor funcionalidad.

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 Formación de espumas poliméricas mediante disolución de CO_2

En la naturaleza, es posible observar diversas estructuras en forma de espumas; como huesos, esponjas naturales, corales y corcho natural (Figura 1.1). Con base en estas estructuras, el procesado de espumas poliméricas ha recibido una considerable atención en el mundo científico.

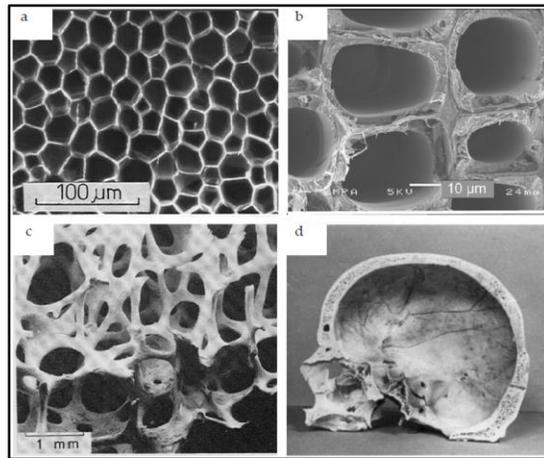


Figura 1.1 Materiales celulares naturales. (a) Corcho, (b) madera de pino, (c) hueso trabecular y (d) cráneo. (Presas Mata, 2008)

La técnica más común para producir espumas poliméricas, se basa en la utilización de agentes químicos. Consiste en introducir un componente inestable térmicamente, orgánico o inorgánico, el cual se descompone formando gases a medida que se calienta hasta ciertas temperaturas. Un agente químico muy utilizado es la azodicarbonamida, la cual produce monóxido de carbono y amoníaco durante su descomposición; y además deja residuos en la matriz polimérica. Otras técnicas más ecológicas, basadas en el uso de fluidos bajo condiciones supercríticas pueden ser utilizadas con el fin de obtener materiales celulares poliméricos.

En la literatura, existen resultados muy interesantes desde el punto de vista de la producción controlada de espumas poliméricas mediante el uso de CO_2 supercrítico. Para verificar el desempeño de esta técnica, (Reverchon y Cardea, 2006), realizaron un trabajo titulado: “*Production of controlled polymeric foams by supercritical CO_2* ”. En el cual fue

estudiado el proceso de espumación de poliestireno con acetato de celulosa mediante la técnica de saturación del polímero con CO₂ en estado supercrítico, seguido por una rápida descompresión hasta alcanzar condiciones atmosféricas. Al manipular las condiciones del proceso, fue posible controlar el diámetro de la estructura microcelular obtenida. En este aspecto fue posible concluir que el incremento en la temperatura durante el experimento, produce celdas de mayor tamaño (Figura 1.2). Esto es posible debido a que el aumento en la temperatura deriva en un incremento en la difusividad del CO₂ dentro del polímero y una disminución en la viscosidad del material, ambos factores conducen a un aumento en la velocidad del crecimiento de celdas. Además el incremento de la temperatura reduce la solubilidad del CO₂ dentro del polímero, y por lo tanto, existe una menor concentración de moléculas de gas en el polímero. Como consecuencia se obtienen menos lugares de nucleación y las celdas tendrán mayor espacio para crecer, resultando en espumas con pocas celdas pero de mayor tamaño.

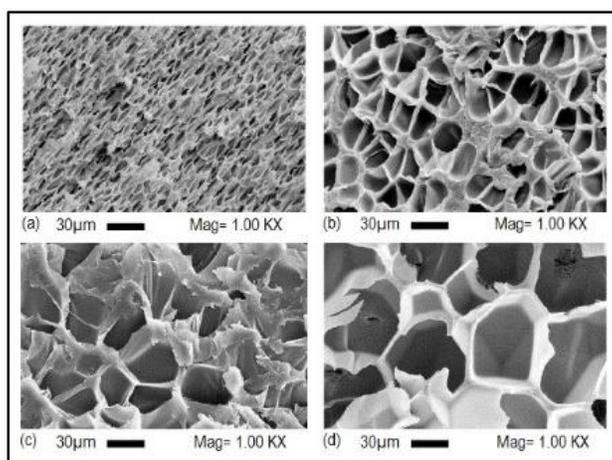


Figura 1.2 Efecto de la temperatura sobre la estructura de espumas de poliestireno (tiempo de contacto=240 min). (a) 55 °C; (b) 75 °C; (c) 85 °C; (d) 125 °C. (Reverchon y Cardea, 2006)

De la misma manera, observaron distintos resultados a medida que se aumentó la presión de espumación. A mayor presión, aumenta la solubilidad del gas dentro del polímero, por ello, es mayor la cantidad de moléculas de CO₂ disueltas en la matriz. Como resultado de un mayor número de lugares de nucleación, las celdas cuentan con menor espacio para crecer en un cierto volumen, por lo tanto resulta en mayor cantidad de celdas pero de menor tamaño.

Por último exponen de manera muy simple, el efecto del tiempo de contacto del gas sobre la matriz polimérica. Se explica que durante períodos cortos de contacto entre gas y polímero, la difusión del CO₂ no es completa y uniforme. Caso contrario ocurre cuando aumenta el tiempo de exposición, lo cual logra introducir mayor cantidad de gas por lo tanto se forman más celdas pero de menor tamaño.

1.2.2 *Carga mineral y nanocompuestos*

El carbonato de calcio, se encuentra presente en muchos organismos biológicos; como por ejemplo: corales, conchas de ostras, nácar, cáscaras de huevos, entre otros. Muchos estudios se han realizado en la ciencia para lograr entender esta biomineralización.

Algunos de estos estudios, se centran en la preparación y caracterización de materiales compuestos, de bases poliméricas con cargas minerales. Como el caso de (Zheng, Li, Wang, Ma y Gu, 2008) quienes publicaron un artículo titulado "*Structural characteristics of poly(vinyl alcohol)-calcium carbonate composites prepared by sequential method*" trabajo para el cual se prepararon compuestos de poli(alcohol vinílico) y carbonato de calcio. Con esto evaluaron las propiedades mecánicas y microestructura del material así como la posible interacción molecular entre ambos componentes. Por medio de un análisis de difracción de rayos x, mostraron que el carbonato de calcio estaba compuesto en su mayoría por aragonito y calcita. Además fueron evaluadas sus propiedades mecánicas, por medio de ensayos de compresión; los cuales confirmaron que los compuestos preparados mejoraban sus propiedades a medida que aumentaba la concentración de carbonato de calcio (Figura 1.3).

Últimamente, los materiales poliméricos reforzados a nivel micro o nanométrico están recibiendo mucha atención a nivel científico e industrial. Se ha demostrado que en pequeñas cantidades (típicamente menos del 5 %) los rellenos inorgánicos nanométricos pueden conceder mejoras mecánicas y térmicas de igual manera que si se contara con cargas de 30 a 50 % de rellenos micrométricos. Como ejemplo de las mejoras que se pueden obtener con dichas nanopartículas podemos mencionar: la reducción de permeabilidad de

gases y líquidos, mayor resistencia a solventes, incremento en la estabilidad térmica y mejora de las propiedades mecánicas.

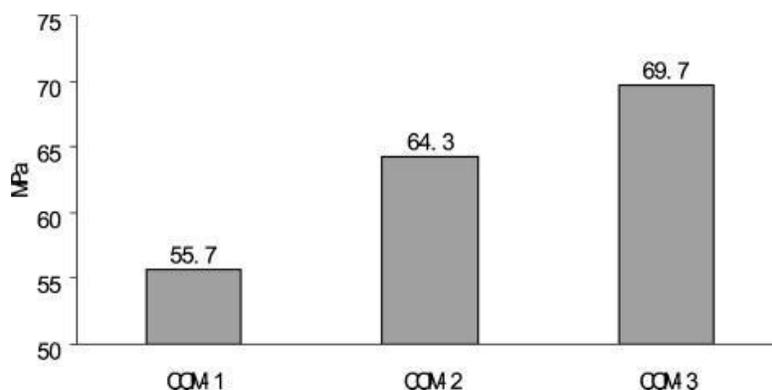


Figura 1.3 Resistencia promedio a la compresión a un valor de 25 % de deformación de compuestos PVA-CaCO₃, muestra del incremento desde COM-1, COM-2 y COM-3 con un contenido de CaCO₃ de 16.7, 37.5 y 50.0 % en peso respectivamente. Zheng, et al. (2008)

Sumándose al interés sobre estos refuerzos, encontramos el trabajo realizado por (Strawhecker y Manias, 2000), una investigación titulada “*Structure and properties of poly(vinyl alcohol) / Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites*” en donde se preparó una formulación de poli(alcohol vinílico) reforzada con una MMT. Se demostró que el nanocompuesto preparado aporta propiedades mecánicas, térmicas y de barrera superiores a las del polímero puro y otros rellenos convencionales. Se compararon los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para diferentes concentraciones de MMT. Para mayores concentraciones de MMT se observa una segunda señal de fusión cristalina (Ver Figura 1.4).

En el mismo trabajo, Strawhecker y Manias (2000), evaluaron propiedades de barrera del compuesto preparado. Para ello se midió la permeabilidad del vapor de agua para el polímero puro, así como algunas composiciones con baja concentración de nanopartículas. Demostraron que la permeabilidad se redujo significativamente, hasta un 40 % del valor obtenido con polímero puro, a medida que se agregan cargas de 4 a 6 % en peso de MMT.

En cuanto a la degradación térmica del polímero, se sabe que el PVA sufre una rápida descomposición cuando alcanza temperaturas cercanas a los 200 °C. Lo cual resulta

interesante evaluar el efecto de las nanopartículas sobre este comportamiento. En este sentido, Strawhecker y Manias (2000), realizaron un análisis termogravimétrico a muestras con baja concentración de nano refuerzos y observaron mejoras en cuanto al comportamiento térmico del polímero puro. Aseguran que la pérdida de peso no muestra cambios significativos hasta alcanzar temperaturas de 275 °C (Ver Figura 1.5). Una vez superada esta temperatura, el silicato inhibe la pérdida de peso del polímero.

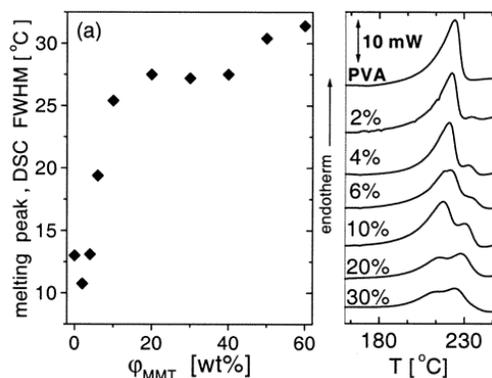


Figura 1.4 DSC de la región de fusión para nanocompuestos con bajo contenido de MMT (20 °C / min): (a) fwhm de las endotermas de fusión y sus correspondientes rastros de DSC alrededor de su T_m (Strawhecker y Manias, 2000)

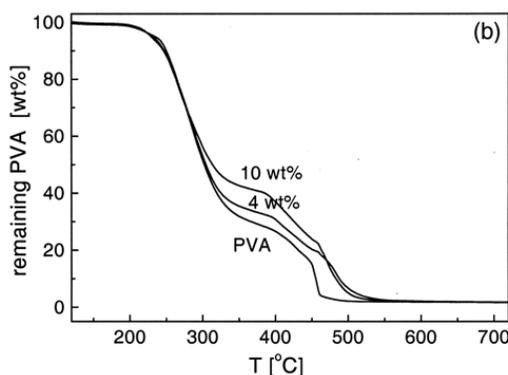


Figura 1.5 Pérdida de peso del polímero obtenida mediante TGA en aire, para PVA y dos nanocompuestos con 4 y 10 % en peso de Na+ MMT. (Strawhecker y Manias, 2000)

Las propiedades de los materiales celulares poliméricos no sólo dependen de las propiedades intrínsecas del polímero, sino también, de la morfología de la espuma; tal como la densidad celular, tamaño y distribución de celdas. Si se tiene en cuenta que los materiales porosos reducen sus propiedades mecánicas debido a la reducción de densidad;

resulta interesante el uso de refuerzos que mejoren dichas propiedades sin comprometer su bajo peso. Es de particular interés el uso de nanorellenos que actúen como sitios de nucleación heterogéneos que disminuyan el tamaño de celda y al mismo tiempo refuercen la matriz polimérica.

En tal sentido, en un trabajo realizado en el Centro Catalán del Plástico (Antunes, et al. 2012), se presenta la influencia de nanopartículas y nanofibras de carbono sobre las propiedades termomecánicas de espumas poliméricas. En el trabajo titulado "*influencia de las nanocargas en las propiedades termomecánicas de espumas poliméricas*" se le incorporaron nanocargas (silicatos laminares) y nanofibras de carbono a una formulación base de polipropileno especial para espumación. Esto fue hecho pensando en aportar características de multifuncionalidad (rigidez, retardación a la llama y conductividad). Con estos esfuerzos, se demostró que la influencia de las nanopartículas y nanofibras sobre la matriz espumada alcanza, no solo a su cristalinidad, temperaturas de transición características o propiedades mecánicas; sino también permite la generación de estructuras celulares más finas y homogéneas que la de sus homónimos de referencia sin partículas. Por medio de un análisis del comportamiento viscoelásticas por DMTA, se concluyó que tanto las nanopartículas de montmorillonita como las nanofibras de carbono, ejercen una acción eficaz como refuerzo micromecánico para las espumas de polipropileno, sobre el cual se observó un incremento en el módulo de almacenamiento específico, así como la transición vítrea del polímero.

1.2.3 *Formulaciones ignifugas*

Actualmente, los polímeros orgánicos vienen siendo objeto de estudio en diferentes campos de aplicación. Sin embargo, estos materiales orgánicos son inherentemente inflamables, por lo tanto, reducir su inflamabilidad se convierte en un anhelo imperativo, especialmente en aquellos campos que demanden resistencia a la llama, como por ejemplo en la industria electrónica.

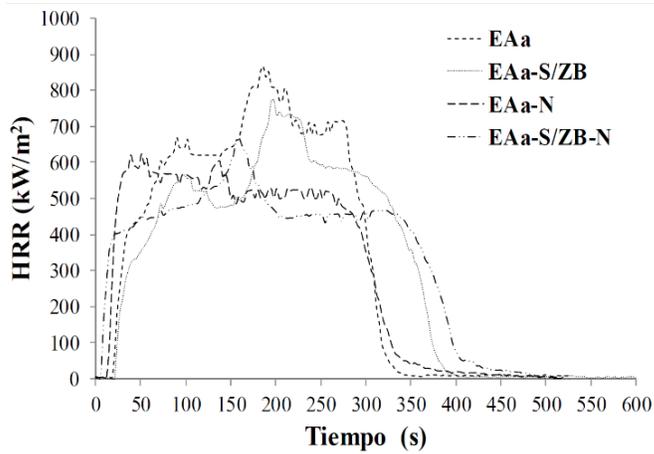
Pensando en estas necesidades, (Huang, Gao, Wang, Liang y Ge, 2011), investigaron el efecto del grafeno en la reducción de la inflamabilidad en nanocompuestos poliméricos.

Titulado “*How can graphene reduce the flammability of polymer nanocomposites?*” su trabajo consistió en la preparación de nanocompuestos basados en poly(vinil alcohol) reforzado con nanolaminillas de grafeno, los cuales fueron evaluados en un cono calorimétrico a fin de conocer sus propiedades como retardante de llama. La investigación mostró una fuerte influencia de las nanolaminillas de grafeno en cuanto a la reducción del valor máximo de la tasa de liberación de calor, así como un mayor tiempo de ignición.

Por otra parte, como consecuencia del nivel de exigencia presente en las normativas europeas, surge la necesidad del desarrollo de nuevas formulaciones poliméricas ignifugas libres de halógenos. Por tal motivo, en los últimos años, se ha impulsado el uso de aditivos o cargas retardantes de llama, incorporando además pequeñas cantidades de nanopartículas a dichas formulaciones. El efecto retardante de llama de estas nanopartículas se atribuye a la formación de una capa carbonácea en la superficie del polímero quemado, la cual crea una excelente barrera física que protege al sustrato del calor y del oxígeno, disminuyendo también el escape de volátiles inflamables generados durante la degradación del polímero (Huang, et al. 2011).

Hoy en día, siguen siendo relativamente escasos los trabajos presentes en la literatura, que dediquen su estudio a la caracterización del comportamiento frente al fuego de materiales espumados. Por tal motivo, y por el potencial presente en estos materiales multifuncionales, es de gran interés el estudio y desarrollo de formulaciones poliméricas espumadas, así como la evaluación del comportamiento frente al fuego. Considerando lo anterior, (Realinho, Antunes, Haurie, MasPOCH y Velasco, 2012), llevaron a cabo un trabajo con el nombre de “*Espumas ignífugas de poliolefina libres de halógenos*”, en el cual se han preparado y caracterizado espumas ignifugas de poliolefinas. Para lo cual se utilizó una formulación comercial, empleada típicamente en la industria de cables, a la que se le añadió en pequeños porcentajes máxicos, nanolaminillas de montmorillonita y grafeno expandible.

Se observó con respecto al comportamiento frente al fuego, una mejora significativa provocada por la incorporación de nanopartículas, en cuanto a la reducción del valor máximo de la tasa de liberación de calor



(Figura 1.6). Reducción aún más significativa en el material espumado, efecto de la inferior fracción volumétrica de polímero en las espumas.

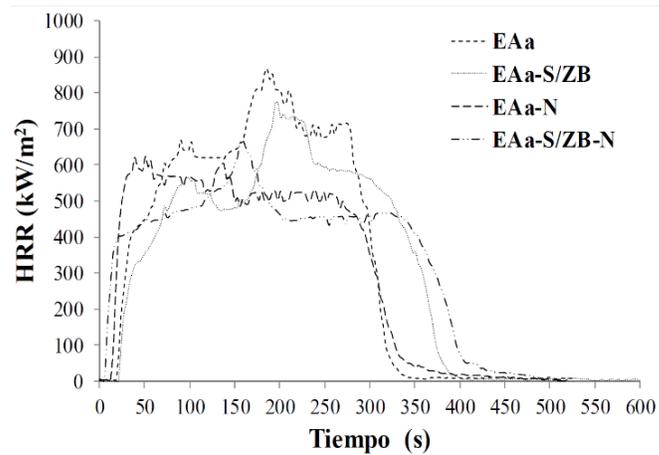


Figura 1.6 Evolución del HRR con el tiempo para los sólidos. (Realinho, et al. 2012)

1.3 OBJETIVO GENERAL

Explorar y aplicar metodologías existentes para la preparación de materiales poliméricos porosos, y caracterizar los materiales compuestos porosos basados en poli(alcohol vinílico) preparados, a nivel morfológico, estructural y termomecánico, principalmente.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Preparar materiales compuestos de referencia a base de poli(alcohol vinílico) con una composición variable de refuerzo a base de partículas de naturaleza inorgánica.

Preparar una serie representativa de materiales porosos con dicha composición a partir de diferentes procesos.

Establecer relaciones de influencia entre las condiciones de elaboración del material poroso, su composición y sus características morfológicas.

Establecer relaciones de influencia entre las condiciones de elaboración del material poroso y su composición, con la cristalinidad desarrollada y sus temperaturas características.

Establecer relaciones de influencia entre las condiciones de elaboración del material poroso, su composición y su comportamiento termomecánico.

Preparar materiales compuestos de referencia a base de una composición variable poli(alcohol vinílico) / polipropileno.

Evaluar la viabilidad de preparación de espumas de polipropileno (PP) con estructura celular abierta a partir de mezclas PP / PVA, mediante experimentos específicos, y caracterizar las espumas preparadas, estableciendo la influencia del PVA como agente formador de la estructura celular abierta.

Evaluar la viabilidad de desarrollar espumas de PVA con altos contenidos de cargas minerales y caracterizar dichas espumas.

Analizar el comportamiento frente al fuego de espumas PVA con carga mineral de cara a determinar su viabilidad en aplicaciones de barrera frente al fuego.

1.5 ALCANCES

El proyecto abarca un estudio bibliográfico inicial para la adquisición de conocimientos sobre la estructura y propiedades del polímero y de sus nanocompuestos a base de partículas de silicato, de carbono, u otras; así como de los métodos y técnicas para la elaboración de materiales poliméricos porosos (espumas y membranas). También abarca la preparación experimental de materiales y su posterior estudio, mediante la aplicación de diferentes procesos de mezclado en fundido, moldeo por compresión, espumación (tanto física como química), disolución e inversión de fases, principalmente. El proyecto, por lo tanto, en su alcance contempla el aprendizaje y la utilización de técnicas físicas y químicas de elaboración y procesado de materiales poliméricos y nanocompuestos, así como de las técnicas instrumentales para la caracterización de los materiales preparados, como son el *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), *Dynamic Mechanical Thermal Analysis* (DMTA), *Thermogravimetric Analysis* (TGA), *X-ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) y *Scanning Electron Microscope* (SEM).

1.6 LIMITACIONES

El proyecto se integra en una de las líneas de investigación consolidadas del CCP, dirigida por el Dr. J.I. Velasco sobre tecnología de espumas poliméricas multifuncionales. Puesto que se trata de un proyecto con una duración limitada, de carácter ampliamente experimental y exploratorio sobre un tipo de materiales poco común, contiene un cierto grado inicial de riesgo en lo relativo a la realización de todas las experiencias previstas o a la culminación de todos los objetivos planteados.

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

2.1 MATERIALES POLIMÉRICOS

La palabra polímero tiene su origen en los vocablos griegos *poly*, que significa muchos, y *meros* (que se contrae a mero), que es parte. Los polímeros son macromoléculas, formadas por la repetición de unidades estructurales más pequeñas llamadas monómeros, estos forman largas cadenas que se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, entre otros. Los polímeros por lo general, consisten en átomos de carbono enlazados con otros elementos como lo son nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, etc. Estos compuestos conforman a los organismos vivos y a todos los procesos vitales presentes en el planeta.

Existen varias formas de clasificar los polímeros, una de ellas puede ser, según su origen. Polímeros **naturales**, presentes en la naturaleza como proteínas y el hule; polímeros **semisintéticos** obtenidos por la transformación de polímeros naturales como la nitrocelulosa y el caucho vulcanizado; y polímeros **sintéticos**, obtenidos industrialmente a partir de distintos monómeros como el estireno, cloruro de vinilo y el etileno.

Un caso interesante dentro de los polímeros sintéticos lo constituye el poli(alcohol vinílico) (PVA), debido a la posibilidad de disolverse completamente en agua. En la actualidad se trabajan diversidad de sistemas y formulaciones que incluyen al PVA junto con polímeros naturales con la finalidad de sustituir polímeros sintéticos empleados para empaques de alimentos. (León Molina, 2011)

2.1.1 *Poli(alcohol vinílico) (PVA)*

El poli(alcohol vinílico), $[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})]_n$ (ver Figura 2.1) es un polímero semicristalino proveniente de la síntesis del acetato de polivinilo, ya que el monómero del alcohol vinílico es inestable. (Harper, 2000)

El PVA obtenido mediante hidrólisis de acetato de polivinilo es predominantemente atáctico en su estructura (44 %), el resto es 32 % sindiotáctico y un 24 % isotáctico. La

hidrólisis del acetato de polivinilo es fácil de controlar, además no ocurren reacciones secundarias, por lo cual es el proceso más importante y más utilizado a nivel mundial para la preparación de poli(alcohol vinílico). (Hallensleben, 2007)

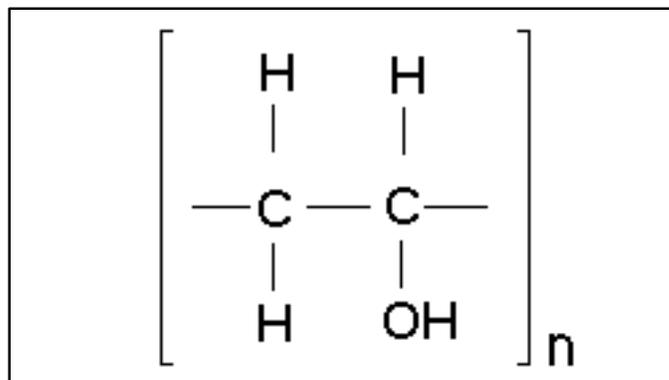


Figura 2.1 Estructura química del poli(alcohol vinílico)

El grado de cristalinidad depende en gran parte de la estructura e historia previa del PVA. Se puede obtener mayor cristalinidad mediante un tratamiento térmico, lo cual también disminuye su solubilidad en agua. (Hallensleben, 2007)

Comercialmente se puede encontrar PVA en forma de polvo o granza, con un color blanco y en otros casos algo amarillento (Figura 2.2).



Figura 2.2 Granza o pellets de PVA. (Escala en centímetros)

Según el grado de polimerización e hidrólisis es posible ver afectadas las propiedades físicas del material. Es posible agrupar este producto en dos grupos principales comercialmente: aquellos con un 98 % de hidrólisis y otros con valores de 87 - 89 %. (Hallensleben, 2007)

La cantidad y distribución de grupos acetilos, afectan la temperatura de fusión y transición vítrea del material, así como también lo hacen la tacticidad y contenido de agua del mismo. Para un poli(alcohol vinílico) 100 % hidrolizado se obtienen temperaturas de fusión de 228 °C y de transición vítrea de 85 °C. (Hallensleben, 2007) Materiales parcialmente hidrolizado funden a temperaturas más bajas (180–190 °C).

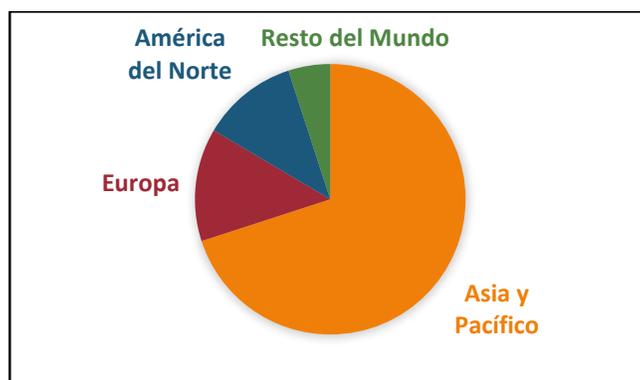


Figura 2.3 Consumo de PVA a nivel mundial (2013)

China, Japón y Estados Unidos se encuentran entre los mayores productores y consumidores de poli(alcohol vinílico) a nivel mundial (Figura 2.3). Entre los cuales destaca China, en donde se produce y consume más de la mitad del PVA a nivel mundial; la mayoría utilizado en la industria textil como apresto, fibras, recubrimiento para papel y adhesivos. Además se pronostica un aumento anual de la demanda del 5,8 % hasta el año 2017 (Harper, 2000).



Figura 2.4 Bolsas solubles en agua. Modificado de (BagCo Pty Ltd, 2014)

Es considerado en aplicaciones que requieran material biodegradable, por ser hidrosoluble (Harper, 2000).

Además de ser resistente a muchos líquidos orgánicos, incluyendo solventes y aceites minerales, es posible controlar el grado de solubilidad e incluso, producir membranas capaces de disolverse en agua a cualquier temperatura, o bien, disolverse únicamente a altas temperaturas. (Harper, 2000) Gracias a estas características, sus membranas pueden ser utilizadas en aplicaciones como bolsas de lavandería en hospitales y pequeñas bolsas llenas de detergente (Figura 2.4).

2.1.2 Polipropileno (PP)

El polipropileno es un material termoplástico muy versátil, compatible con muchas técnicas de procesado, incluyendo moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión y termoformado, por lo cual puede ser utilizado en una gran cantidad de aplicaciones comerciales, destacando las industrias de envasado de alimentos, eléctrica, electrodomésticos, automoción, entre otros. Compitiendo fuertemente con la producción de polietileno y policloruro de vinilo, el polipropileno es considerado el segundo plástico más importante, del cual se espera un crecimiento dinámico de los ingresos generados a nivel mundial que ascenderá a más de 145 billones de dólares para el año 2019, impulsado especialmente por la demanda generada en mercados emergentes, se presume que el crecimiento anual del 4,4 % de los últimos años, será superado en un futuro (Ceresana, 2012).

Es uno de los termoplásticos más ligeros, con una densidad de $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$. Además posee una alta resistencia y la más alta temperatura de fusión (160–170 °C; 320–338 °F) comparándolo con los termoplásticos más comunes. (Maier & Haber, 1998) Es resistente a la mayoría de solventes orgánicos. Cuenta con una buena resistencia a la fatiga, por lo cual ha sido ampliamente utilizado como por ejemplo en bisagras y en muchas otras aplicaciones que requieren ser sometidas a condiciones de desgaste, como ejemplo de uso el abrir y cerrar frecuentemente la tapa de un envase. Estas características, sumadas a un

moderado costo de producción y fácil reciclaje, colocan al polipropileno como uno de los polímeros más atractivos en muchos mercados en desarrollo.

Es posible encontrar distintas temperaturas de fusión en el polipropileno ya que estas varían según el grado de cristalización. El punto de fusión teórico para el polipropileno perfectamente isotáctico es de unos 171 °C (340 °F); mientras que para la mayoría de las resinas isotácticas comerciales este valor se encuentra en un rango de 160–166 °C (320–331 °F), debido a la presencia de zonas con material atáctico y no cristalino (Maier y Haber, 1998).

Dependiendo del método de medición, historia térmica, rata de calentamiento, historial térmico y microestructura; las regiones amorfas del polipropileno experimentan una transición vítrea (T_g) entre -35 y 26 °C (Maier y Haber, 1998).

Normalmente las aplicaciones requieren que el polipropileno trabaje a temperaturas entre la transición vítrea y el punto de fusión, condiciones en las cuales el material exhibe un equilibrio entre resistencia y rigidez, provenientes de una región cristalina, y tenacidad, de la región amorfa.

2.2 CARGAS MINERALES Y NANOCOMPUESTOS

Los aditivos son sustancias que se agregan a la base polimérica para aportarle o mejorarle cualidades. Existe una gran variedad de materiales que suelen ser utilizados como aditivos y se clasifican según su función en rellenos, colorantes, plastificadores, lubricantes, retardantes de flama, agentes de entrecruzamiento, absorbedores de luz ultravioleta y antioxidantes (Canon Communications LLC, 2007). De este grupo son de interés dos de ellos:

Los **rellenos** que no son más que fibras o partículas que cumplen principalmente las funciones de agentes reforzadores mejorando la estabilidad térmica, las propiedades mecánicas y la reducción de costos. Como ejemplo de este tipo de aditivos tenemos al carbonato de calcio, la arcilla, el dióxido de silicio (SiO_2) y polvos de celulosa.

Los **retardantes** de flama que como su nombre lo indica se utilizan para disminuir la inflamabilidad, ya sea por el efecto de incrementar la temperatura de combustión del

polímero, la generación de gases no combustibles o evitando la propagación de las llamas en el material. (Groover, 2010)

2.2.1 Carbonato de calcio (CaCO_3)

El carbonato de calcio CaCO_3 es un compuesto químico que se encuentra en todas las formaciones rocosas del planeta, siendo también el principal componente de las cáscaras de huevos o conchas de animales marinos como por ejemplo los caracoles.

Es una sustancia que posee muchos usos que incluyen suplementos medicinales, piezas de vehículos, calzado, llegando abarcar hasta aplicaciones industriales tales como purificador de hierro y material agregado en el sector petrolero y de la construcción. Pero el CaCO_3 también destaca en la industria plástica, llegando a ser el relleno de mayor uso, por aportar propiedades como rigidez, resistencia a la tracción, al impacto y resistencia a altas temperaturas, se han logrado incrementos en el módulo de flexión del polipropileno entre 30 a 40 % con la adicción de 40 % en peso de CaCO_3 . El carbonato de calcio ocupa dos tercios del mercado de los rellenos minerales en los plásticos y es en gran parte (65 % del CaCO_3) destinado a mezclas con policloruro de vinilo (PVC) y polímeros termoestables (Pritchard, 2005), como por ejemplo es utilizado en bajas concentraciones de 15 a 20 % en tuberías de PVC y en altas concentraciones por el orden de 70 % en cables de PVC (IMERYS Minerals Ltd, 2014). Se estima que en el año 2002 se utilizaron 1,5 millones de toneladas sólo en América del Norte, representando ingresos por encima de los 500 millones de dólares (Pritchard, 2005). Una de las razones fundamentales que hace que el CaCO_3 sea tan popular en los plásticos es su bajo costo y su fácil disponibilidad, además que la forma de sus partículas ayuda a no aumentar en exceso la viscosidad del polímero.

2.2.2 Montmorillonita (MMT)

La montmorillonita es conocida por ser uno de los nanorellenos o arcillas más comercializados e investigados, encontrándose en la naturaleza en depósitos de caolinita y bentonita, con una producción mundial de 16,2 millones de toneladas para el año 2012 (Brown, et al. 2014).

Destaca por aumentar propiedades de barrera o de retardo a la llama de los polímeros, disminuyendo el pico de la tasa de liberación de calor aún cuando es agregado en porcentajes muy bajos, entre 3 y 6 % de rellenos de arcilla de MMT pueden mejorar las propiedades mecánicas tanto como lo harían concentraciones de 25 a 35 % de cargas minerales convencionales. Un ejemplo de esta relación es el aumento de hasta 35 % del módulo de flexión de poliéster insaturado con solo agregar 3 % en peso de arcilla (Pritchard, 2005). Otro factor importante de este tipo de nanorelleno es que no disminuye la transparencia original del polímero debido a que las partículas que lo conforman son más pequeñas que la longitud de onda de la luz y no aumenta considerablemente la densidad porque es agregada en pequeñas cantidades. Un sector que se ve muy atraído por materiales poliméricos reforzados con arcillas es el de automoción debido a que pueden generar piezas de menor densidad y que son fácilmente reciclables por el bajo contenido de carga que poseen, como es el caso de General Motors (GM) y Ford que utilizan PP reforzado para fabricar paneles de instrumentos y de la carrocería (Pritchard, 2005).

2.2.3 Grafeno (*xGnP*)

El grafeno es una sustancia de carbono puro y proviene del proceso de exfoliación del grafito mediante la técnica de cinta adhesiva o rotura micromecánica, que es la forma alotrópica más estable en la que se presenta el carbono (Novoselov, 2004). Este material fue descubierto por accidente por Geim Andre y Novoselov Konstantine en la Universidad de Manchester en el año 2004 y fue merecedor, debido a lo revolucionario del descubrimiento, de un premio Nobel Física en el 2010.

La estructura del grafeno viene dada por monocapas de átomos distribuidas hexagonalmente y unidas entre sí mediante enlaces covalentes como se observa en la Figura 2.5. El grafeno, es en realidad el componente estructural básico de los demás elementos grafiticos conocidos, incluyendo el propio grafito, los nanotubos de carbono y los fullerenos. En cuanto las propiedades de este material destacan sus elevadas conductividades térmica y eléctrica, su baja densidad, su alta elasticidad y dureza (Schewe, 2010). Además el grafeno puede reaccionar químicamente con otras sustancias ampliando todavía más su gama de propiedades (Coronas Ceresuela, 2013). Convirtiéndose de este

modo en un elemento fundamental para la producción de materiales compuestos poliméricos (Bernal Ortega, 2012).

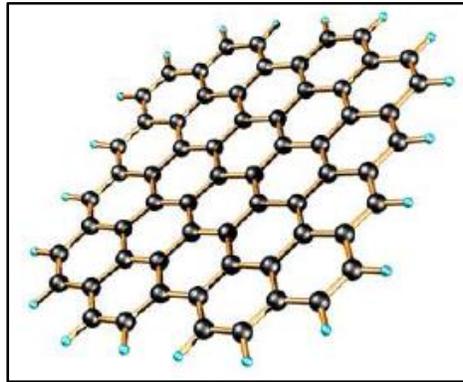


Figura 2.5 Distribución hexagonal de átomos de carbono (Novoselov, y otros, 2004)

Los compuestos formados por las mezclas polímero-grafito poseen otras importantes propiedades como lo son la elevada estabilidad térmica y el retardo a la llama. Aún en bajas concentraciones de grafeno se obtienen residuos incombustibles y con características aislantes (Martínez y Salavagione, 2010).

2.3 MATERIALES CELULARES

Un material multicelular puede ser definido como un material multifásico que consta de al menos dos fases (de Sousa Antunes, 2010).

Las espumas poliméricas son los materiales celulares más usados a nivel comercial, caracterizadas por tener dos fases en su estructura, una fase sólida y otra gaseosa que contribuye a la disminución de la densidad del material, repercutiendo de este modo en sus propiedades físicas. Las espumas son una de las familias de materiales termoplásticos más demandados, ya que estos materiales celulares poseen una gran variedad de propiedades que a nivel industrial tienen aplicación. Con los años la investigación de estos materiales nos ha dado la capacidad de estudiar y comprender los factores que afectan sus propiedades, principalmente las propias de la etapa de su fabricación, dando lugar a que podamos cambiar y controlar los parámetros que nos permiten modificar dichas propiedades, aumentando en gran medida las aplicaciones de los materiales.

2.3.1 *Clasificación de las espumas*

Existe una serie de elementos que contribuyen a las propiedades físicas de los materiales celulares y que nos permiten clasificarlos. Estos son la densidad, el gas utilizado, el polímero base, el tamaño de celda y la estructura celular. Esta última puede ser de tipo cerrada o abierta, teniendo en cuenta si posee o no paredes celulares y si el gas puede circular libremente entre las celdas o si se halla atrapado en su interior.

Es común clasificar las espumas poliméricas por medio de dos criterios más, el primero enfocado en el polímero utilizado como base y el segundo basado en la densidad de la estructura celular (Sendijarevic y Klempner, 2004).

Según el polímero base las espumas pueden ser: termoestables, elastoméricas o termoplásticas, dependiendo de las propiedades del polímero matriz y según su densidad pueden ser flexibles o rígidas, encontrándose dentro de las rígidas, las espumas descritas por sus atributos físicos (Ashby y Johnson, 2010). Los cuales clasifican a las espumas en estructurales (con alto nivel de rigidez y bajo peso) y las no estructurales. Las estructurales como las como las espumas microcelulares con densidades superiores a los 200 kg/m³ (Hilyard & Cunningham, 1994), poseen alta resistencia al impacto pero baja resistencia a la tracción y las no estructurales con densidades inferiores como las espumas utilizadas para absorber energía acústica o como aislamiento térmico.

2.3.2 *Aplicaciones*

Se sabe que las propiedades mecánicas, de conducción térmica y eléctrica de la espuma son menores a las del material sólido que conforma la matriz polimérica, pero esto no le resta valor al material, ya que la importancia del proceso de obtención de espumas poliméricas reside no sólo en el factor económico ligado a la disminución de material, producto de una menor densidad, sino que va más allá y se observa en el mejoramiento de propiedades particulares del material base, ampliando así su abanico de aplicaciones, entre las que vale la pena destacar las relacionadas con el aislamiento de energía acústica, vibracional o térmica. Sin embargo son raramente utilizadas para aplicaciones que exigen

alta resistencia mecánica debido a que estas tienen una menor resistencia que un polímero sólido.

Cuando hablamos de aplicaciones de espumas poliméricas debemos primero comprender la importancia de los polímeros sintéticos en la actualidad, para ello recordamos que los polímeros sintéticos tienen poco tiempo de existencia y sin embargo notamos que la demanda anual por productos poliméricos supera en gran medida a la de los metales y se debe en gran parte a que estos materiales pueden ser moldeados sin mayores complicaciones en el sistema de producción y con poco consumo energético para llevarlo a cabo, haciéndolos de esta manera competitivos en el mercado. Por otra parte si analizamos la importancia desde el punto de vista ingenieril notamos que los polímeros son llamativos por la gama de propiedades utilizables en aplicaciones donde se necesiten alta resistencia a la corrosión, baja densidad y baja conductividad térmica y eléctrica. Entonces llevando lo anterior al mundo de los materiales porosos, encontramos que las espumas poliméricas no escapan de esa importancia, ya que son productos de base polimérica y además si resaltamos el hecho de que poseen una notable mejora en parte de las propiedades del polímero usado como matriz, se logra entender que son un producto competitivo en el ámbito del mercado de materiales, y en este mercado las principales demandas para este tipo de producto provienen de los sectores de automoción, aeronáutica, electrónica, construcción, deportes y empaquetamiento principalmente.

Algunas espumas son reforzadas con la inclusión de nanopartículas, para esto suele usarse comúnmente nanoestructuras a base de carbono, de las cuales se obtienen beneficios como una mayor resistencia de las estructuras celulares finas y alta capacidad de controlar la estructura celular por la elevada eficiencia de nucleación presente en estos materiales. Este aporte genera espumas biocompatibles que pudieran adentrarse en aplicaciones para el mundo de la biomedicina.

Este Trabajo Especial de Grado se basa en el estudio de materiales porosos multifuncionales a base de PVA y PP, para ello utilizamos una serie de técnicas que nos proporcionan información necesaria para caracterizarlos. Compréndase que cuando nos

referimos al material como multifuncional lo hacemos en el sentido de que el material posee una mezcla de propiedades que dan como resultado un material con características especiales.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) por sus siglas en inglés, *Differential Scanning Calorimetry*, es una técnica que mide el flujo de calor de una muestra en función de la temperatura o tiempo (Figura 2.6).

El fundamento en esta técnica es que cuando la muestra experimenta una transformación física, como un cambio de fase, esta absorberá o liberará energía, según se trate de una reacción endotérmica o exotérmica respectivamente. En el momento que ocurren estas reacciones, el equipo es capaz de monitorear cambios de temperatura entre la muestra y la referencia, y medir la energía necesaria para mantener ambas a la misma temperatura.

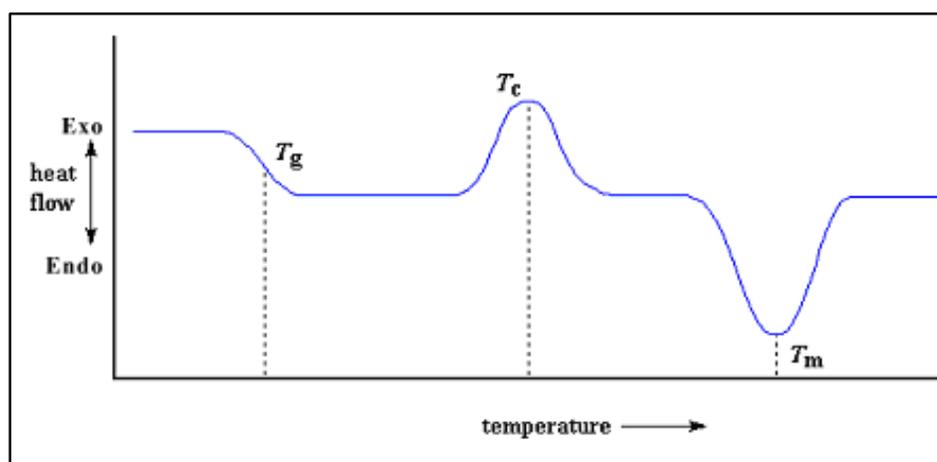


Figura 2.6 Termograma típico obtenido mediante DSC

Como resultado, el análisis muestra una curva de flujo de calor versus temperatura o tiempo. Según la convención adoptada por el equipo, se observarán señales positivas o negativas para una reacción exotérmica. Estas señales permiten calcular las entalpías de transición cuando se integra el área bajo la curva, así como las siguientes temperaturas:

Temperatura de transición vítrea (T_g): es la temperatura en la cual un polímero amorfo o parcialmente amorfo cambia su comportamiento mecánico y pasa de ser duro y frágil como el vidrio a gomoso y blando, debido a un proceso endotérmico.

Temperatura de cristalización (T_c): es la temperatura a la cual ocurre una transición exotérmica que genera una disposición más estable de las moléculas, lo cual se traduce en la formación de un estado cristalino en el material.

Temperatura de fusión (T_m): es la temperatura en la cual las moléculas que forman a los cristales del material ganan suficiente libertad vibracional como para liberarse de las fuerzas de unión y romper los enlaces, pasando a tener un comportamiento parecido al de un líquido.

2.4.2 Análisis Termomecánico Dinámico (DMTA)

El análisis termomecánico dinámico (DMTA del inglés, *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*), es una técnica ampliamente utilizada para caracterizar las propiedades de un material en función de la temperatura, tiempo, frecuencia, esfuerzo, atmósfera o una combinación de dichos parámetros.

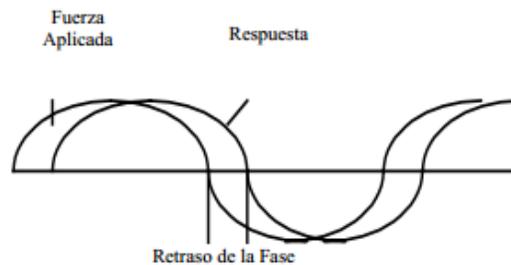


Figura 2.7 Representación gráfica de la fuerza sinusoidal y la respuesta desfasada

El ensayo consiste en aplicar una deformación sinusoidal a una muestra de geometría conocida. Para un esfuerzo conocido, la muestra se deformará una cierta cantidad (Figura 2.7). Esta deformación se relaciona con su rigidez como se muestra a continuación:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta)$$

Como resultado de un ensayo DMTA, es posible obtener algunos parámetros viscoelásticos del material como:

- El módulo de almacenamiento, que es la medida de la energía almacenada.

$$E' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \cos(\delta)$$

- El módulo de pérdida, que expresa la energía disipada en forma de calor.

$$E'' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \sin(\delta)$$

- El ángulo de fase o tan (δ), el cual es un indicador de la viscoelasticidad de la muestra.

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$$

Para un arreglo en el equipo de tipo simplemente empotrado (*single cantilever*), la probeta tendrá una geometría prismática de sección transversal rectangular y las expresiones en este caso son:

$$E' = \frac{K_s}{F_c} \frac{L^3}{12I} \left[1 + \frac{12}{5} (1 + \nu) \left(\frac{t}{L} \right)^2 \right]$$

$$F_c = 0,7616 - 0,02712 \times \sqrt{\frac{L}{t}} + 0,1083 \ln\left(\frac{L}{t}\right)$$

$$I = \frac{w \cdot t^3}{12}$$

- L: Largo
- I: Momento de inercia
- N: Módulo de Poisson
- w: Ancho de la probeta
- t: Espesor de la probeta
- K_s : Rigidez
- F_c : Factor de corrección por efecto de las mordazas

Por medio de la suma del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, es posible calcular el módulo complejo (E^*), el cual se define como un número complejo que

establece la relación entre esfuerzo y deformación en un material viscoelástico lineal (Botella, 2005), basándose en la energía disipada en forma de calor durante el proceso de deformación y de recuperación del material y se denota como:

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} [\cos\delta + i\sin\delta]$$

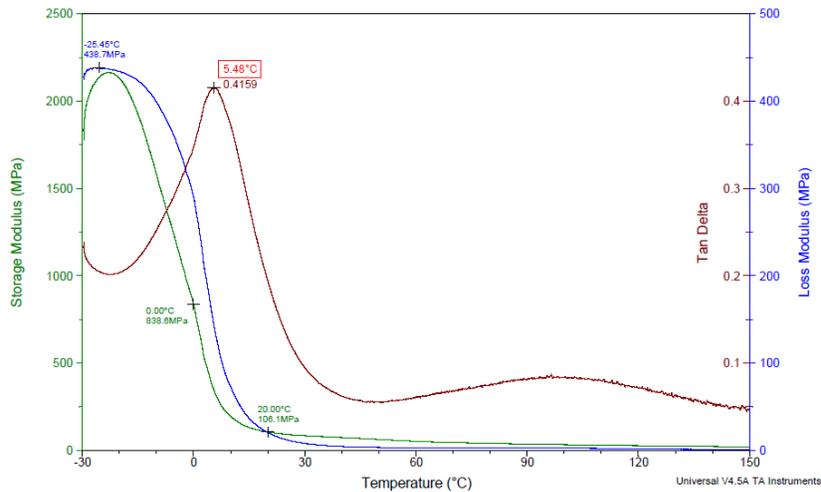


Figura 2.8 Termograma de 100 % PVA

La T_g puede ser medida con mayor exactitud por medio de este ensayo dando mayor información y resolución que el DSC y con mayor énfasis cuando se trata de polímeros reticulados o de alta compactación. En un ensayo de DMTA la T_g se observa generalmente como el pico en el ángulo de fase o tangente delta (Bilyeu, Brostow y Kevin P. 2000), aunque la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) (ASTME-16040-99) también recomienda tomar el valor pico de la gráfica del módulo de pérdida. Existen otros métodos que se pueden usar para estimar la T_g como por ejemplo el punto de inflexión que ocurre en la caída de la gráfica del módulo de almacenamiento E' (Bilyeu, et al. 2000), pero esto dependerá del criterio utilizado. En la Figura 2.8 se observan las señales comúnmente utilizadas para determinar la T_g en un termograma de una probeta sólida de 100 % PVA caracterizada en el DMTA con una configuración de empotramiento simple.

2.4.3 Cono calorimétrico

Se sabe que para caracterizar el comportamiento al fuego de un material no basta con determinar simplemente algunos valores experimentales, debido a que los procesos

relacionados con la combustión y el desarrollo del fuego se distinguen por tener una elevada complejidad.

Existe una serie de elementos a considerar cuando del estudio del fuego se trata y estos son: el proceso de ignición, la tasa de liberación de calor, la velocidad de propagación de la llama, el calor liberado y la formación en el proceso de gases y humos.

La finalidad de este tipo de ensayo está en comprobar si un material cumple con las características necesarias para una cierta aplicación como por ejemplo revestimientos en el sector automotriz o en la industria de la construcción, en la que se requiere un comportamiento específico de resistencia al fuego, otro uso común de estos ensayos está en la línea de investigación de nuevos materiales resistentes al fuego, debido a que este tipo de test nos suministra una medida cuantitativa de que tan resistente al fuego puede ser el material.

Existe gran cantidad de información que puede ser medida a través del ensayo en cono calorimétrico como lo es la tasa de calor liberado (*Heat Release Rate* HRR) que es un parámetro crítico que evalúa y caracteriza el comportamiento del fuego. Existen múltiples técnicas para estimarlo, pero suelen ser más comunes aquellas basadas en la pérdida de masa. Es un factor que se utiliza ampliamente como una herramienta para caracterizar materiales que pudieran enfrentarse a condiciones de incendio. Para medir el HRR usualmente se utiliza una metodología que se basa en el consumo de oxígeno, (*Oxygen Consumption* OC), debido a que este es proporcional a la tasa de energía liberada durante el proceso de combustión y se establece un valor promedio de 13,1 MJ de energía liberada por cada kg de oxígeno consumido. (Biteau, Steinhaus, Schemel y Simeoni).

Capítulo 3: MARCO METODOLÓGICO

3.1 PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS Y NANOCOMPUESTOS

Para conocer la influencia de la carga utilizada sobre la matriz polimérica, así como el efecto de pequeñas cantidades de nanopartículas, se preparó una formulación a base de PVA con diferentes porcentajes en peso de CaCO_3 y nanopartículas de grafeno (xGnP) y montmorillonita (MMT).

Por otro lado, con la intención de evaluar la influencia del PVA sobre la estructura celular del PP al ser espumado así como sus temperaturas características y efectos sobre la cristalinidad, se preparó una composición a base de PP con una variación en el porcentaje en peso de PVA.

En la Tabla 3.1 se muestra la matriz de composiciones preparadas para ambos casos.

Tabla 3.1 Matriz de composiciones preparadas

	A2	A1	A3	B2	B1	B3	B4	BN2	BN1	BN3	BN4
PP [%]	80	60	40	-	-	-	-	-	-	-	-
PVA [%]	20	40	60	80	60	40	30	80	60	40	30
CaCO_3 [%]	-	-	-	20	40	60	70	16	32	48	56
xGnP [%]	-	-	-	0	0	0	0	2	4	6	7
MMT [%]	-	-	-	0	0	0	0	2	4	6	7

3.1.1 Trabajo preliminar

En primer lugar, se pesó el material en forma de granza o pellets, utilizando una balanza de precisión (Mettler Toledo, PB303 DeltaRange®). Luego se colocó en bandejas de aluminio.

Tanto el PVA como el CaCO_3 fueron secados previamente, dentro de una estufa con circulación de aire forzado a una temperatura de 90 °C durante 1 hora con el objeto de eliminar humedad presente en los materiales.

Se realizó una calorimetría de la granza del PVA utilizado para determinar la temperatura de fusión de esta. La técnica utilizada para este ensayo se explica en la sección 3.3.2. Dicha temperatura se utilizó como referencia en la etapa de mezclado. En la Figura 3.1 se aprecia la señal endotérmica de fusión la cual presenta un pico a 173,6 °C.

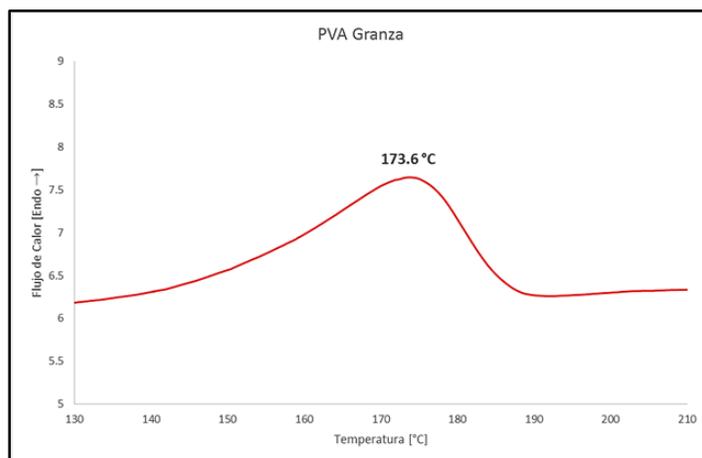


Figura 3.1 DSC de granza de PVA. Acercamiento en la zona de fusión

Debido a que la temperatura de fusión del PVA es muy cercana a su temperatura de degradación, se cuenta con un pequeño intervalo de temperaturas para la preparación de compuestos basados en este polímero (Wang, Wang y Li, 2013). Por esto, se ajustó el tiempo de mezclado y se controló la temperatura en el interior de la cámara amasadora reduciendo la velocidad de giro de los husillos. Fue posible observar que luego de 1 minuto de mezclado a alta velocidad y temperatura (150 rpm; 200 °C), el material se degradaba rápidamente y obtenía un color marrón. En la Figura 3.2 se logra ver como cada vez más va mejorando el proceso de mezcla en el Brabender a medida que se optimizan los parámetros.



Figura 3.2 Optimización de parámetros de mezclado (temperatura y tiempo)

3.1.2 *Compuestos elaborados de PP/PVA y a base de PVA cargados con CaCO_3 y CaCO_3 reforzados con nanopartículas.*

Se preparó cada formulación mediante un proceso de mezclado en fundido, utilizando un mezclador interno (Brabender, W 50 EHT) el cual se aprecia en la Figura 3.3. La cantidad de material agregado en la cámara amasadora varió desde 40 a 80 g según la densidad de cada componente presente en la mezcla, con el objeto de llenar en su totalidad dicha cámara de 55 cm^3 . Esta última consideración se realizó para lograr una mezcla más homogénea con el giro de los husillos.



Figura 3.3 Estación de mezclado Brabender. 1) Soporte de amasadora con mecanismo y pared dorsal de la amasadora 2) Parte delantera desmontable de la amasadora 3) Cámara de amasado desmontable 4) Paletas de la amasadora. (Cornement, 2006)

Se utilizó un PVA (MonoPol) soluble en agua fría, especial para aplicaciones de extrusión y moldeo por inyección. El polímero cuenta con una densidad de $1,27 \text{ g.cm}^{-3}$ y una temperatura de fusión de $185 \text{ }^\circ\text{C}$ obtenido mediante un DSC. Como carga mineral, se empleó un CaCO_3 (POLCARB™ SB) producido por IMERYS. El carbonato posee una densidad de $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ y funde en el Brabender a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ y 12 rpm.

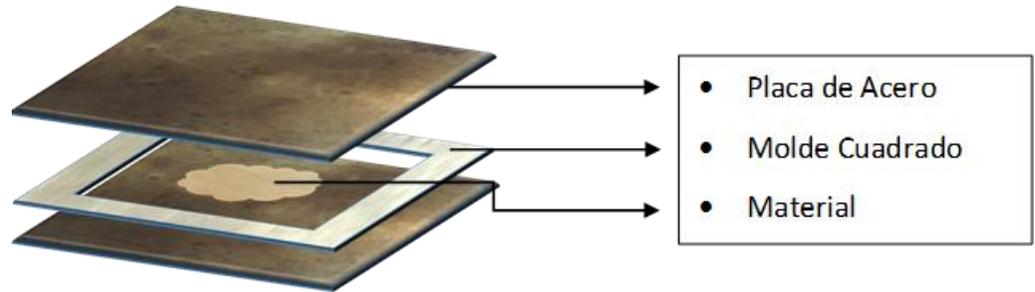
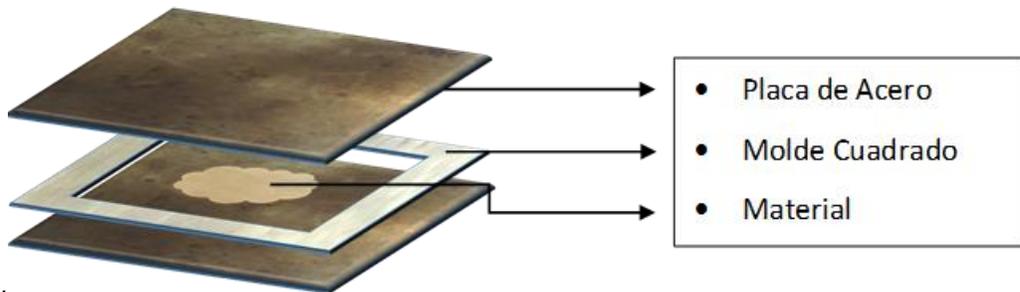


Figura 3.4 Arreglo de placas y molde cuadrado

Teniendo en cuenta que la temperatura de fusión del PVA utilizado fue de 173 °C (Ver Figura 3.1), se utilizó una temperatura de mezclado unos grados por encima (175 °C) y una velocidad de giro de los husillos de 50 rpm durante la etapa de llenado de la cámara amasadora, logrando fundir el material a los pocos segundos de ser agregado. Una vez incorporado todo el material (2 a 4 minutos), se incrementó hasta 150 rpm durante 1 minuto para obtener una mezcla homogénea. Acto seguido se colocó la mezcla aún caliente, en un molde cuadrado de 165 x 165 mm y 1 mm de espesor entre dos placas de acero separadas por hojas de teflón



(

Figura 3.4).

Con el material confinado entre las placas, se colocó el arreglo en una prensa de platos calientes (IQAP-LAP) (Figura 3.5) sin aplicar presión hasta que la mezcla reblandeciera durante 8 minutos, a una temperatura de 180 °C. Una vez transcurrido los 8 minutos, se aplicó un proceso de compresión y descompresión entre 70 y 0 bar repetidas veces durante 1 minuto, con el objetivo de expulsar todo el aire contenido dentro del material. Culminado el paso anterior, el molde se trasladó a los platos de enfriamiento de la prensa y se le aplicó una presión constante de 70 bares hasta enfriarse completamente.

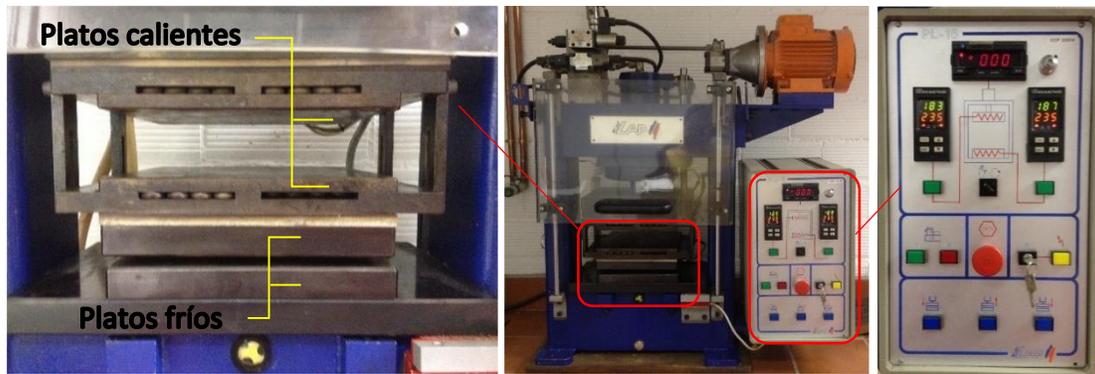


Figura 3.5 Prensa de platos calientes IQAP-LAP. Panel de control

Por otra parte, empleando el mismo procedimiento, se prepararon compuestos de PVA, agregando sobre la carga de CaCO_3 un 20 % en peso de nanocompuestos de silicato y carbono. Como fuente de silicato se agregó una montmorillonita modificada orgánicamente con diestearil dimetil cloruro de amonio (Nanofil SE 3000, de la empresa Süd-Chemie), con una densidad de $1,8 \text{ g.cm}^{-3}$ y superficie específica de $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Con el mismo porcentaje en peso, se añadió a la mezcla, partículas de grafeno en forma de plaquetas (xGnP Grado M), con un espesor aproximado de 6 a 8 nanómetros, densidad de $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ y un área superficial típica de 120 a $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Todo esto con la intención de mejorar las propiedades mecánicas, de barrera, resistencia al fuego, entre otras.

En cuanto a las composiciones de PP con PVA, se empleó un PP ramificado de densidad $0,902 \text{ g.cm}^{-3}$ y un PP lineal de $0,905 \text{ g.cm}^{-3}$ de densidad. Ambos polipropilenos fueron mezclados en partes iguales con el PVA.

3.2 ESPUMACIÓN

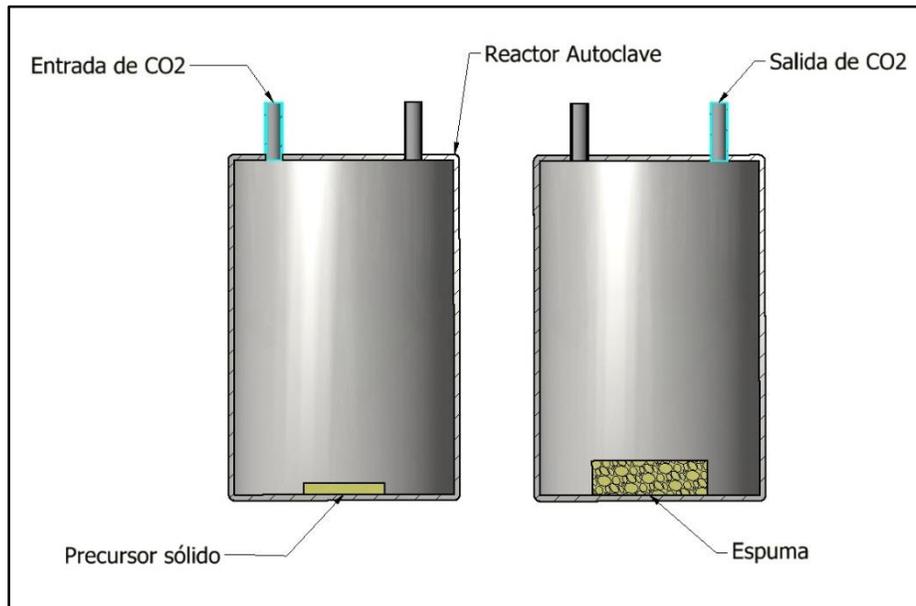


Figura 3.6 Representación de un corte transversal del reactor autoclave. A la izquierda se observa el precursor en el estado inicial (sólido) y a la derecha la formación de la espuma

Para el proceso de espumación se utilizaron precursores sólidos en forma de discos que previamente fueron mecanizados hasta obtener una geometría de 45 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Estos luego fueron colocados dentro de un reactor autoclave (*Büschiglassuster stirrer vessel type 3*), el cual es un recipiente que consta con una cámara de alta presión. Una representación esquemática del proceso se muestra en la Figura 3.6. Una vez las probetas estaban dentro de la recámara se introdujo como agente espumante físico CO₂, y con el fin de lograr la disolución del gas dentro de la matriz polimérica se aumentó la temperatura y presión hasta alcanzar condiciones supercríticas de 180 °C y 140 bares, logrando la sobresaturación durante un período de 30 minutos bajo dichas condiciones. Finalmente se aplicó una descompresión súbita que provocó la expansión del gas y dio lugar a la formación de las espumas. En las Figura 3.7 y Figura 3.8 se observan en operación los principales elementos que actúan en el proceso de espumación.

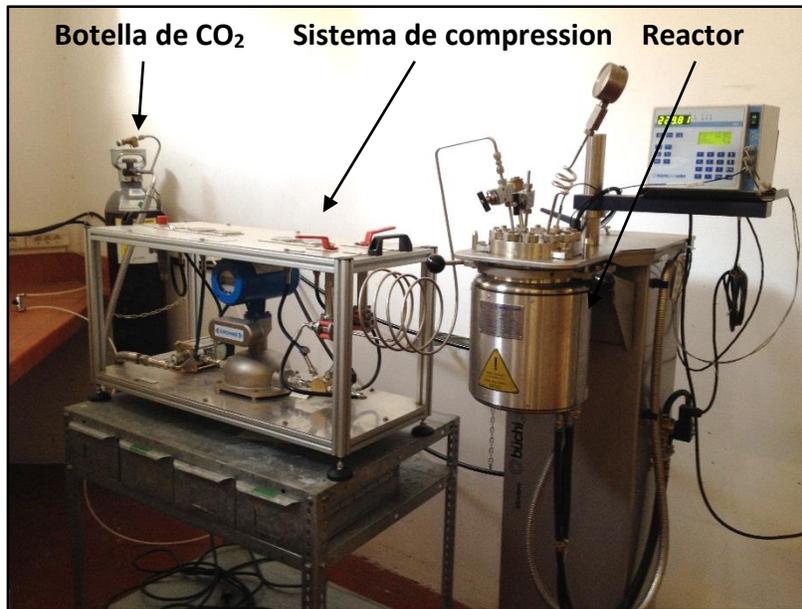


Figura 3.7 Principales elementos que conforman el proceso de espumación por disolución de gas en reactor autoclave



Figura 3.8 Detalle del reactor autoclave (Büschiglassuster stirrer vessel type 3)

3.3 CARACTERIZACIÓN

3.3.1 *Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)*

La estructura celular de las espumas se estudió utilizando un microscopio de barrido electrónico (SEM) JEOL JSM 5610. Las muestras fueron previamente fracturadas a baja temperatura utilizando un termo con N₂ líquido y para prepararlas se les aplicó una delgada capa catódica de oro, con el fin de lograr mejor conducción para el ensayo. Se estudiaron los tamaños de celda promedio (ϕ). Se determinaron los tamaños de celdas en dos direcciones, la vertical (VD) que corresponde a la dirección de la liberación de presión y la horizontal (WD) que corresponde a la anchura de celda. La relación de aspecto ($AR = \phi_{VD} / \phi_{WD}$) se determinó por medio de una serie representativa de la población de celdas. Se calcularon las densidades de las espumas, las densidades relativas y la relación de expansión (ER), que es una relación entre la densidad de base sólida de la matriz polimérica y la densidad de la espuma.

3.3.2 *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Tanto los sólidos como las espumas, de los materiales y nanocompuestos preparados, se caracterizaron mediante DSC (Perkin Elmer, modelo Pyris 1) (Figura 3.9). Se cortaron muestras de 5 a 10 mg pesadas en una balanza de precisión (Shimadzu, UniBloc Analytical Balance, Modelo AUW120D). Se colocó cada muestra en una cápsula de aluminio y luego se aplicó a cada una el siguiente programa:

- i. Mantenimiento isotérmico durante 1 min a 30 °C
- ii. Calentamiento de 30 °C a 150 °C a razón de 10 °C / min
- iii. Mantenimiento isotérmico durante 1 min a 150 °C
- iv. Enfriamiento de 150 °C a 30 °C a razón de 10 °C / min
- v. Mantenimiento isotérmico durante 1 min a 30 °C
- vi. Calentamiento de 30 °C a 150 °C a razón de 10 °C / min

El segundo calentamiento fue utilizado para estudiar las características del material sin los efectos del procesado. El porcentaje de cristalinidad (X_c) se calculó mediante la siguiente expresión:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 w_p} \times 100$$

Donde w_p es la fracción en peso del PVA. ΔH_m es la entalpía de fusión de la muestra y ΔH_m^0 es la entalpía teórica del PVA 100 % cristalino ($138,6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) (Guirguis & Moselhey, 2012).



Figura 3.9 DSC (equipo utilizado)

3.3.3 Análisis Termomecánico Dinámico (DMTA)

Con el objetivo de caracterizar los materiales termo-mecánicamente, se empleó el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) utilizando un equipo (TA Instruments Q800) configurado para un empotrado simple (single cantilever) como geometría y calibrado de acuerdo al procedimiento estándar (Figura 3.10).



Figura 3.10 DMTA (equipo utilizado)

A partir de la placa cuadrada obtenida durante la etapa de moldeo, fueron mecanizados prismas de $35,5 \times 13,0 \times 1,0 \text{ mm}$ como se ve en la Figura 3.11. Del mismo modo se procedió con las espumas obtenidas, con un espesor del prisma, en este caso, de $3,5 \text{ mm}$.

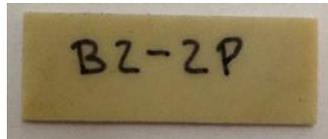


Figura 3.11 Probeta mecanizada para DMTA

Se ensayó cada probeta mediante el método *DMTA multi-frequency strain*; con un control de deformación de 0,02 % y una frecuencia de 1 Hz. El programa empleado para cada probeta fue una rampa de temperatura desde -30 hasta 160 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C por minuto. Durante ensayos preliminares, se aplicó un calentamiento desde 30 hasta 190 °C, en los cuales se observó la ausencia de una señal de transición vítrea en la curva del ángulo de fase. Por esta razón fue necesario bajar el intervalo de temperaturas hasta -30 °C realizando el ensayo con nitrógeno líquido en lugar de aire.

3.3.4 Cono calorimétrico

Con el objetivo de proporcionar características sobre el comportamiento frente al fuego, así como la influencia de la cantidad de CaCO_3 y nanopartículas agregados a la matriz polimérica, se realizó una serie de ensayos de caracterización en el cono calorimétrico (modelo BECC de INELTEC España) como el que se observa en la Figura 3.12, el cual forma parte de los equipos del Centro Catalán del plástico.



Figura 3.12 Ensayo en cono calorimétrico. PVA, CaCO_3 , montmorillonita y grafeno

Fueron preparados discos de 73,0 mm de diámetro y 4,0 mm de espesor utilizando la misma metodología explicada en la sección 3.1.2. En este caso con un molde circular en lugar de rectangular. Se tomó el peso de cada disco y luego se le colocó papel de aluminio

en la parte inferior para utilizarlo como bandeja recolectora de las cenizas resultantes luego del ensayo (Figura 3.13). En el caso de las espumas, previamente se cortaron discos de un diámetro menor (58 mm), teniendo en cuenta que luego del proceso de espumación, estos aumentarían su diámetro. De igual manera, se pesó el disco ya espumado y luego se colocó papel de aluminio en la base.



Figura 3.13 Disco sólido preparado para ensayo en cono calorimétrico

Los ensayos se realizaron con una potencia suministrada por el equipo de 50 kW / m² y una aportación de oxígeno de 20,95 %.

Se estabilizó el equipo a una temperatura de 800 °C y luego se colocó la muestra en posición horizontal a una distancia de 25 mm de la fuente de radiación, después se retiró el protector del foco de manera de exponer la muestra y se procedió a inducir una chispa con un encendedor eléctrico dispuesto para ello, facilitando la ignición de los gases desprendidos. Mientras esto sucede se van registrando las variables dentro del computador. El fuego se mantiene en la muestra hasta que esta al cabo de un tiempo se extingue.

El equipo cuenta con una campana de extracción que recoge los gases de la combustión y los analiza por medio del consumo de oxígeno, basándose en el hecho de que el calor liberado durante la combustión está en proporción con la cantidad de oxígeno utilizado dicho análisis permitirá calcular la tasa de liberación de calor (HRR).

Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIONES PREVIAS

Debido a que es ampliamente conocido que las propiedades y aplicaciones de las espumas están directamente vinculadas con su microestructura y en mayor medida por la densidad relativa y la estructura celular, se consideró en este trabajo que inicialmente se determinarían las características morfológicas de los materiales (espumas y sólidos).

4.1.1 Densidad

Para determinar la densidad de los materiales se procedió a cortar probetas circulares para luego determinar peso y volumen. En la Tabla 4.1 se muestran los valores de densidad obtenidos para los diferentes materiales compuestos. Se procedió a tomar el promedio de un número de muestras preparadas para cada nomenclatura.

Tabla 4.1 Densidad promedio para muestras Sólidas

Formulación	Número de muestras	Densidad promedio [g / cm ³]
PVA	5	1,26
PP	5	0,89
A1	8	0,99
A2	4	0,88
A3	8	1,06
B1	11	1,57
B2	6	1,40
B3	7	1,80
B4	9	1,98
BN1	28	1,46
BN2	3	1,34
BN3	8	1,71
BN4	7	1,85

Teniendo en cuenta que la densidad del poli(alcohol vinílico) es de $1,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y que el polipropileno a su vez de $0,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, resulta lógico que para los compuestos con baja cantidad de PVA (A2 con 20 % de PVA), la densidad se aproxime más a la del PP puro. Adicionalmente, como podíamos esperar, los valores de densidad de los materiales sólidos aumentaron ligeramente con la adición de cargas inorgánicas.

4.1.2 Morfología y propiedades

En el análisis de la estructura celular desarrollada durante el proceso de espumación se analizó con especial interés, la anisotropía celular, los tamaños de celda y la distribución de tamaño de celdas de las espumas, siendo posible su evaluación por medio de fotografías de alta resolución obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

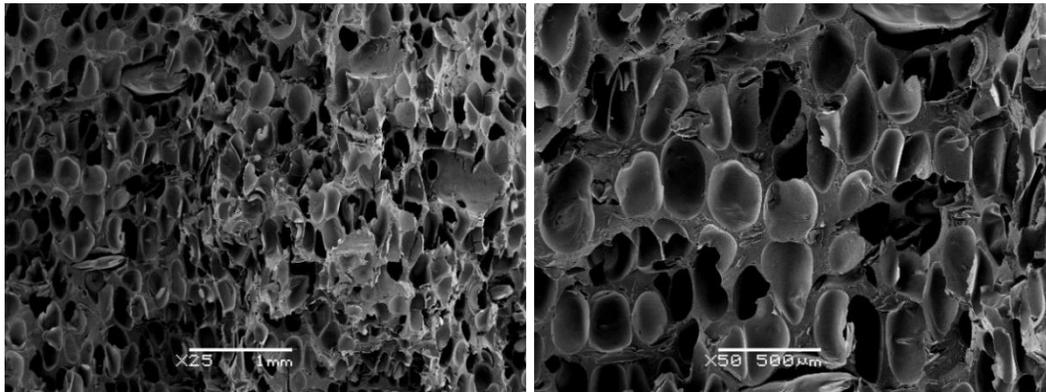


Figura 4.1 Imágenes obtenidas por SEM. Espuma PP 80 / 20 PVA

En las imágenes tomadas por el SEM, el eje vertical corresponde con la dirección vertical de crecimiento de la espuma (VD: *Vertical Direction of Foaming*) y la horizontal a la dirección de la anchura (WD: *Width Direction of Foaming*). En la Figura 4.1 se observa una espuma de PP y PVA (A2) con estructura celular parcialmente abierta con celdas que varían su diámetro entre 250 y 300 μm . Por otra parte la Figura 4.2 muestra una imagen de la espuma preparada con altas cantidades de CaCO_3 (B4).

En el caso de las espumas reforzadas con montmorillonita y grafeno (Figura 4.4), en comparación con las que no llevan dicho refuerzo (Figura 4.3), es notable la reducción en el tamaño de celdas ya que las nanopartículas presentes actúan como centros de nucleación cristalina para el polímero, por esta razón, existe un mayor número de celdas y por lo tanto

un menor espacio para crecer. Además, en el caso de las espumas reforzadas con nanopartículas, es notable un espaciado interporo más grueso, así como paredes más uniformes con menos rugosidades en comparación con aquellas sin nanopartículas, como se nota en la Figura 4.5 esto sugiere una estructura más compacta.

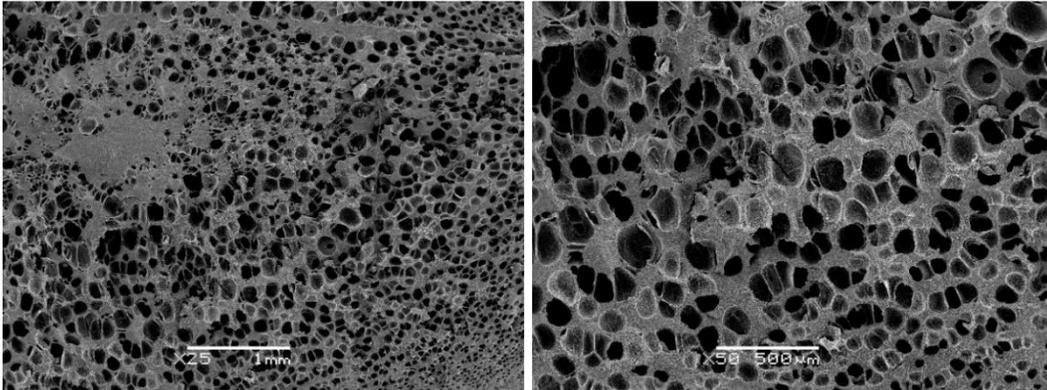


Figura 4.2 Imágenes obtenidas por SEM. Espuma PVA 30 / 70 CaCO_3

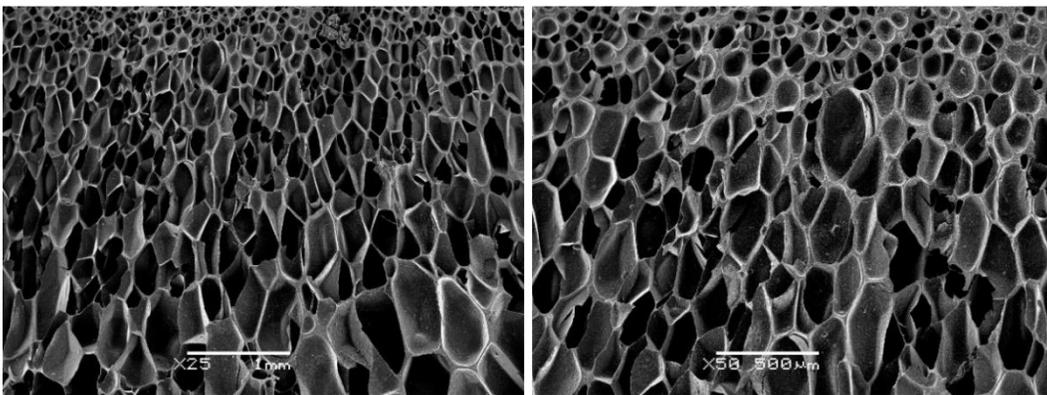


Figura 4.3 Imágenes obtenidas por SEM. Espumas PVA 60 / 40 CaCO_3

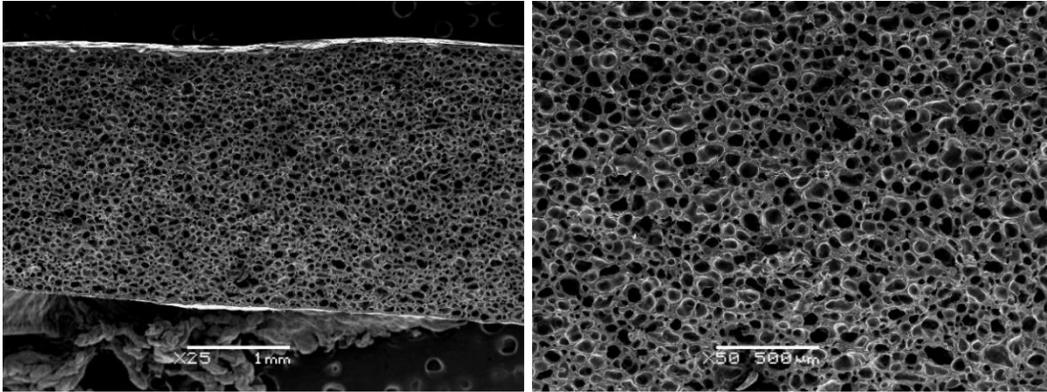


Figura 4.4 Imágenes obtenidas por SEM. Espumas PVA 60 / 40 CaCO₃ + Nanopartículas (xGnP & MMT)

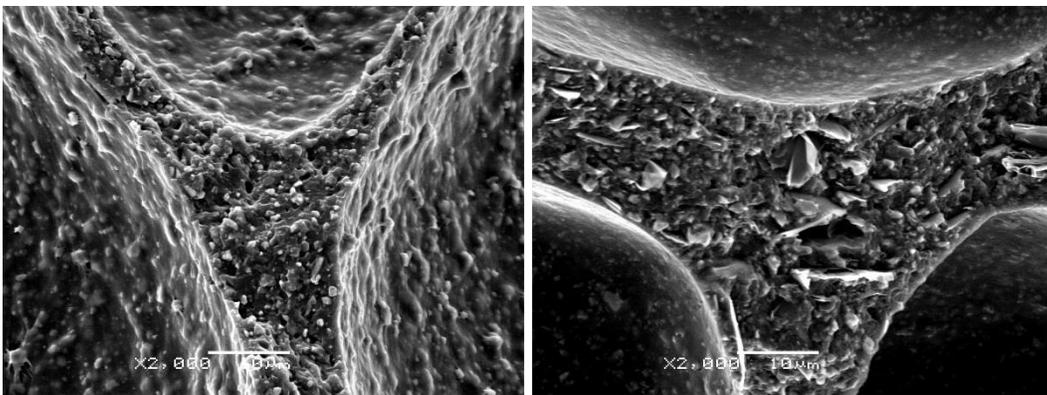


Figura 4.5 Imágenes obtenidas por SEM. Aristas de espumas de PVA 60 / 40 CaCO₃ sin partículas (izquierda) con partículas (derecha)

En la Tabla 4.2 se muestran los parámetros característicos de la estructura celular. En primer lugar la densidad de la espuma (ρ), luego la relación de expansión (**ER**) que indica la relación entre la densidad del material antes y después de espumar, también los tamaños de celda en la dirección vertical (ϕ_{VD}) y horizontal (ϕ_{WD}) y por último la relación de aspecto entre ϕ_{VD} y ϕ_{WD} **AR** (aspect ratio).

Tabla 4.2 Resultados de la caracterización celular

Formulación	P [g / cm ³]	ER	φ_{VD} [μm]	φ_{WD} [μm]	AR
A2 [Baja densidad]	0,450	2,0	330	215	1,5
A2 [Alta densidad]	0,448	2,0	135	113	1,2
B4	0,930	2,1	110	88	1,3
BN1	0,785	1,9	72	55	1,3
B1	0,464	3,4	125	77	1,6

Para las muestras de las espumas correspondientes a la proporción “PVA / CaCO₃ + nano” (BN1) la relación de expansión presentó valores entre 1,6 y 2,5 con una relación de aspecto de 1,3; con tamaños de celdas en la dirección de espumación que se encuentran el orden de 72 μm aproximadamente, en cambio en las muestras (B1) se observó que las variaciones en la relación de expansión van desde los 2,5 hasta los 8,8; con una relación de aspecto de 1,6. En esta composición los tamaños en la dirección de espumación de las celdas fueron un poco mayor, llegando a estar en el orden de 125 μm.

4.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

4.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis térmico obtenido mediante DSC, se concentra en la medición de cambios de energía. Desde un punto de vista más práctico, el DSC puede ser considerado como el método más sencillo para obtener datos cuantitativos sobre los cambios de entalpía ocurridos durante la cristalización y fusión de un polímero.

El grado de cristalinidad, es la característica más importante que presenta un polímero. Ya que determina las propiedades mecánicas, como su límite elástico, módulo elástico o resistencia al impacto, entre otras cosas. En tal sentido, se muestran los resultados obtenidos luego de analizar las muestras de PVA con carga mineral, tanto con nanopartículas como sin ellas. Las Figura 4.6 y Figura 4.7 recogen las señales térmicas obtenidas durante el segundo calentamiento, para las composiciones de las series B y BN respectivamente ambas variando el porcentaje de carga (0 %, 20 %, 40 %, 60 % y 70%). De la misma manera, las Figura 4.8 y Figura 4.9 muestran las señales correspondientes al enfriamiento de la muestra para las composiciones B y BN respectivamente.

Posteriormente, en la Tabla 4.3 se recopila toda la información obtenida en las figuras anteriormente mencionadas. El cociente entre el área bajo la curva (de la zona de fusión) y el peso de la muestra, refleja la entalpía de fusión (ΔH_m), la fracción de polímero presente en la muestra (w_p), el porcentaje de cristalinidad (X_c) y temperaturas características de fusión (T_m) y cristalización (T_c).

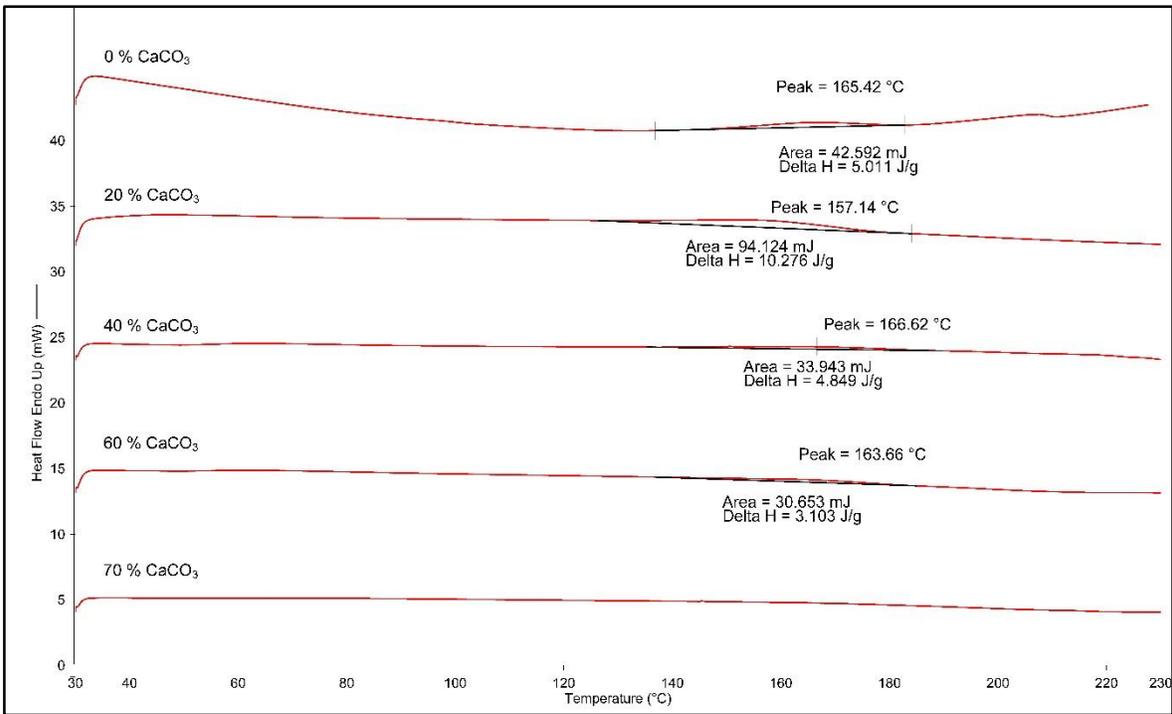


Figura 4.6 DSC Calentamientos de serie B

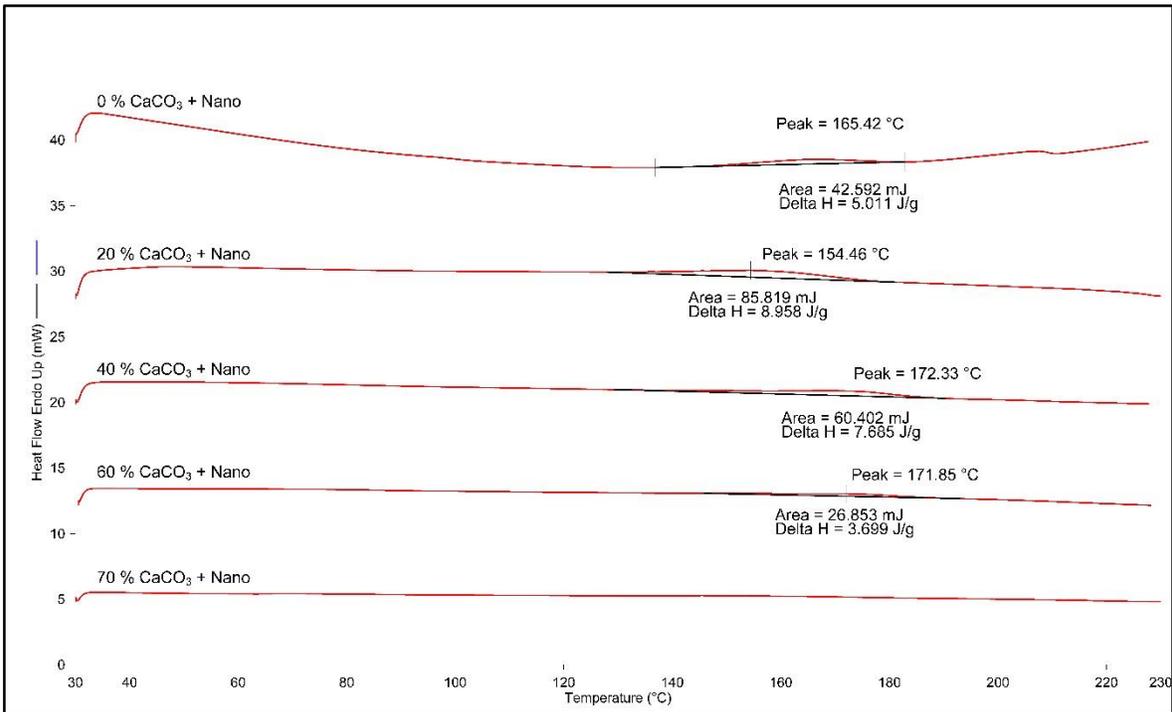


Figura 4.7 DSC Calentamiento serie BN

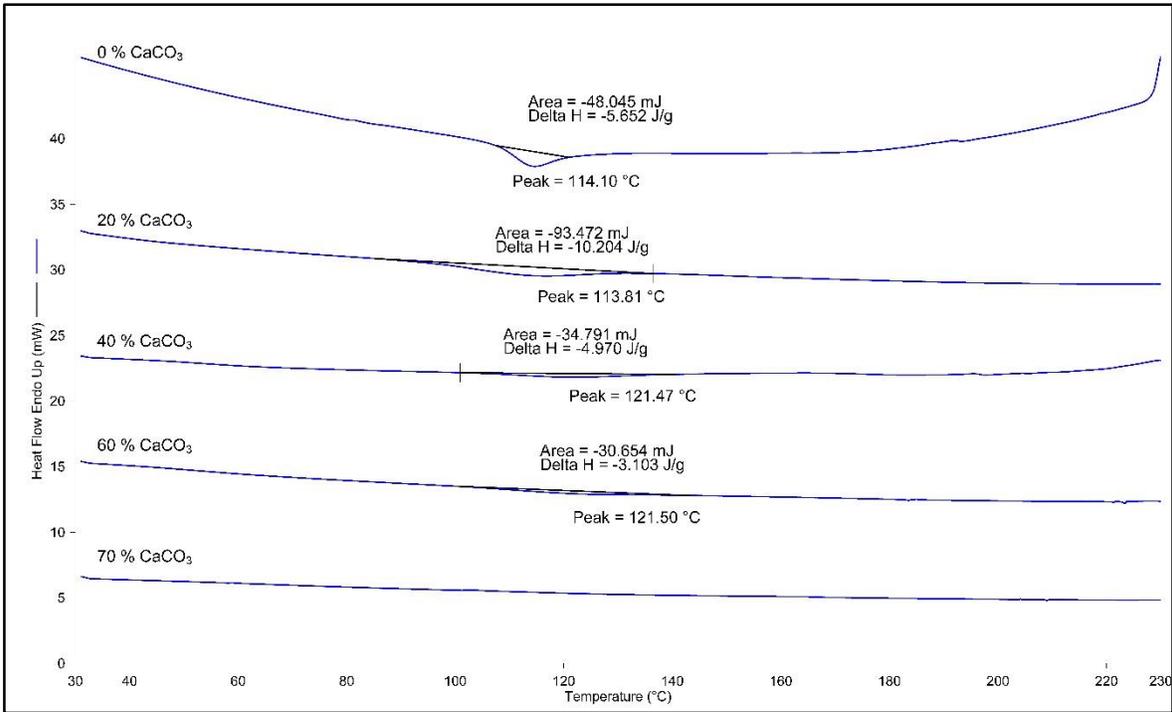


Figura 4.8 DSC Enfriamiento de serie B

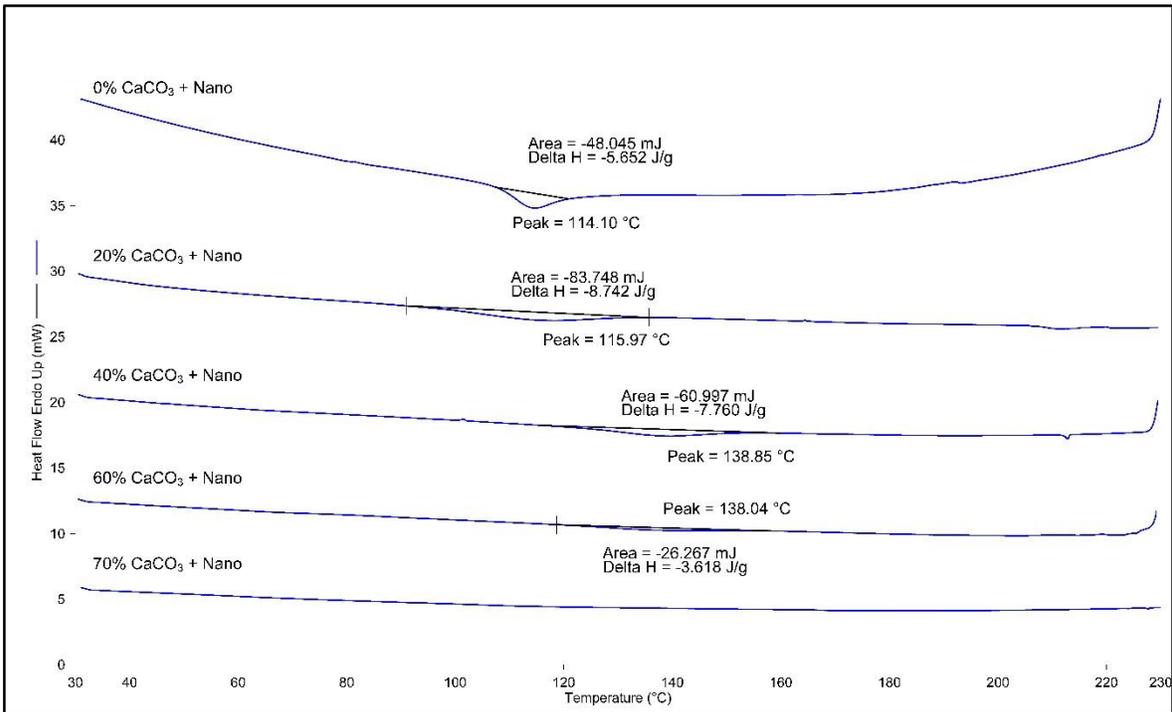


Figura 4.9 DSC Enfriamiento serie BN

En primer lugar, se evidencia como se reducen las áreas bajo la curva en las señales térmicas de fusión y cristalización a medida que se agrega carga mineral a la matriz

polimérica. Esto puede ser atribuido a que el confinamiento de las cargas inorgánicas inhibe el movimiento de las cadenas moleculares del PVA (Wang, Wang, & Li, 2013). De la misma manera se logró ver el efecto de rellenos inorgánicos sobre la cristalización del PVA, al mostrar una reducción gradual a medida que la concentración de CaCO₃ aumentaba. Se observa como el índice de cristalinidad alcanza su valor máximo para la composición B2 con un 20 % de CaCO₃ y al momento de agregar más carga la cristalinidad se reduce continuamente (Tabla 4.3).

Un estudio de las señales del segundo calentamiento en el DSC, muestra como las señales típicas de transiciones disminuyen gradualmente a medida que aumenta el porcentaje de nanopartículas añadidas. Esto sugiere que con altas concentraciones de partículas, todo el polímero se ve afectado por las mismas, y parece no manifestarse a través de las transiciones térmicas. A pesar de que el principio físico detrás de este fenómeno aún sigue debatiéndose, esta ausencia de eventos térmicos está de acuerdo con el comportamiento general de polímeros intercalados con silicatos. (Strawhecker y Manias, 2000)

Tabla 4.3 Resultados obtenidos mediante DSC para composiciones sin espumar de la serie B y BN

<i>Formulación</i>	ΔH_m [J / g]	w_p	X_c [%]	T_m [°C]	T_c [°C]
PVA	5,011	1,00	3,62	165,42	114,10
B2	10,276	0,80	9,27	157,14	113,81
B1-2	4,849	0,60	5,83	166,62	121,47
B3	3,103	0,40	5,60	163,66	121,50
B4	—	0,30	—	—	—
BN2	8,958	0,80	8,08	154,46	115,97
BN1	7,685	0,60	9,24	172,33	138,85
BN3	3,699	0,40	6,67	171,85	138,04
BN4	—	0,30	—	—	—

Tanto en la Figura 4.9 como en la Tabla 4.3 se puede observar el aumento en las temperaturas de cristalización y mayor porcentaje de cristalinidad a medida que se adicionan nanopartículas a la matriz polimérica. Como consecuencia de la más rápida cristalización desde el estado fundido inducido por las nanopartículas. Lo que parece estar evidenciando además que las nanopartículas actúan como centros de nucleación cristalina para el polímero. (Antunes, et al. 2012)

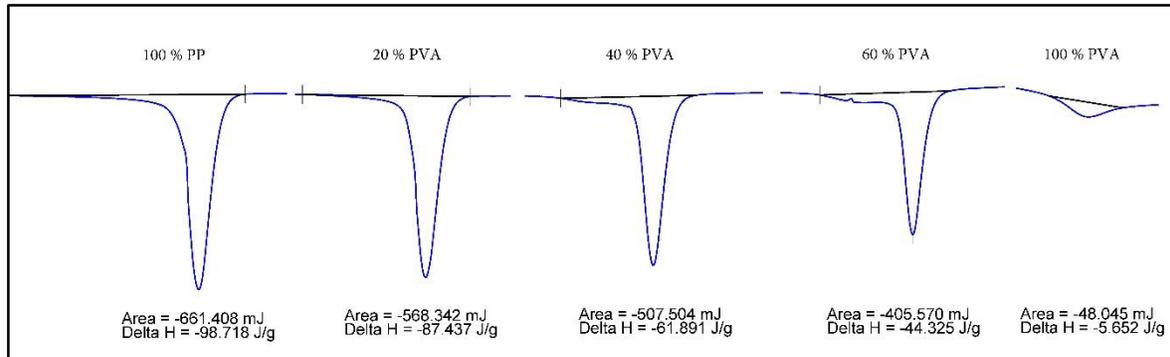


Figura 4.10 DSC Área de cristalización durante el enfriamiento de la serie A

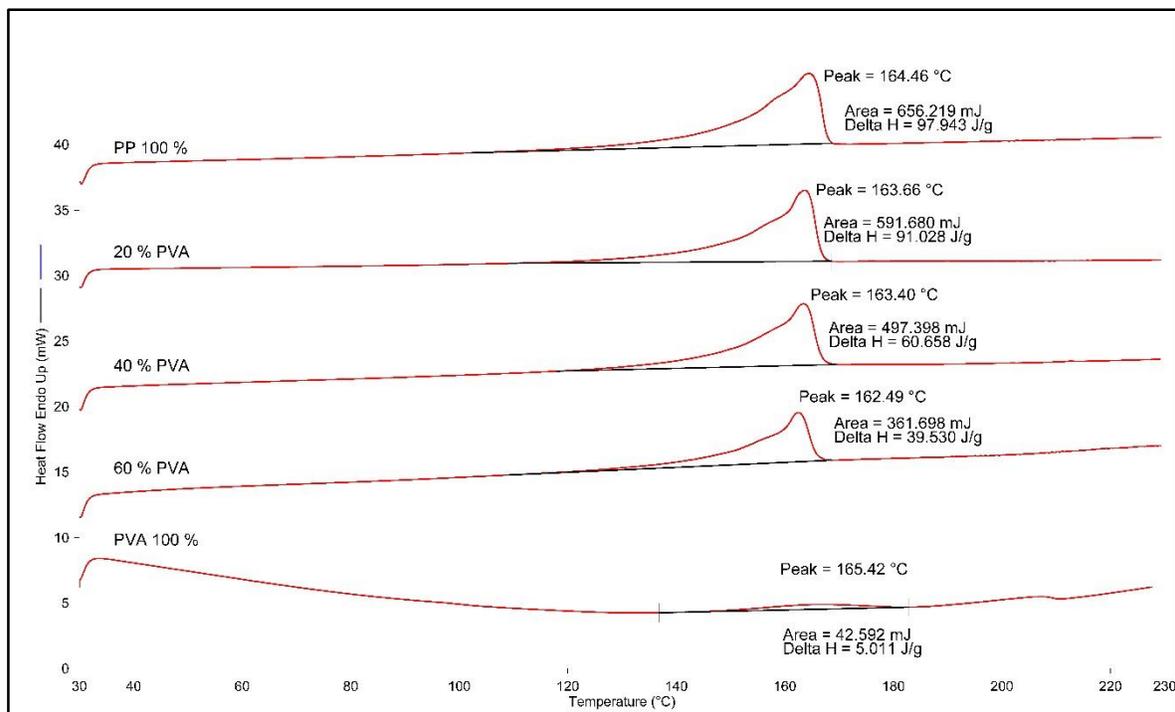


Figura 4.11 DSC Calentamiento serie A

En cuanto a las espumas PP/PVA como se puede apreciar en las Figura 4.10 y Figura 4.11, las áreas bajo las señales de cristalización y fusión, se ven claramente afectadas por el PVA, con una reducción progresiva en las mismas a medida el porcentaje de PVA aumenta.

La Tabla 4.4, recoge información sobre la entalpía de fusión (ΔH_m), temperatura de fusión (T_m) y temperatura de cristalización (T_c) de los compuestos de PP y PVA sin espumar, según el porcentaje de PP presente. En la misma se logra observar el cambio progresivo en las temperaturas características del material, a medida que se varía el porcentaje de PP y PVA. Tanto las temperaturas de fusión como las de cristalización, aumentan como consecuencia de la adición de PP a la composición.

Tabla 4.4 Resultados obtenidos mediante DSC para composiciones sin espumar de la serie A

Formulación	Fracción de PP [%]	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	T_c [°C]
PP	100	97,943	164,46	129,11
A2	80	91,028	163,66	126,20
A1	60	60,658	163,40	126,37
A3	40	39,530	162,49	125,96
PVA	0	5,011	165,42	114,10

4.2.2 *Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA)*

Termogramas típicos de DMTA de los sólidos y las espumas preparadas se observan en la Figura 4.12, en los cuales se puede apreciar la temperatura de transición vítrea (T_g) como un pico de gran intensidad en la curva de la $\tan(\delta)$. En la Tabla 4.5 y la Tabla 4.6 se presentan los valores correspondientes a las temperaturas de transición vítrea, módulos de almacenamiento y módulos de pérdida de los compuestos ensayados.

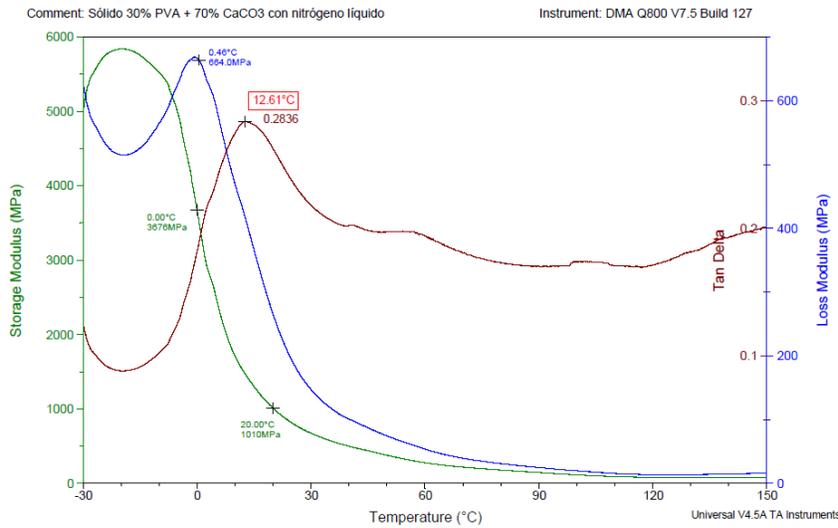
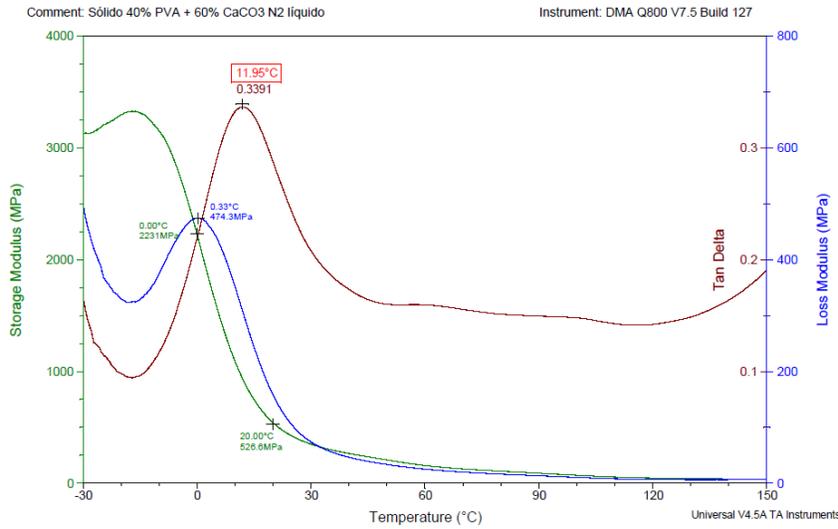
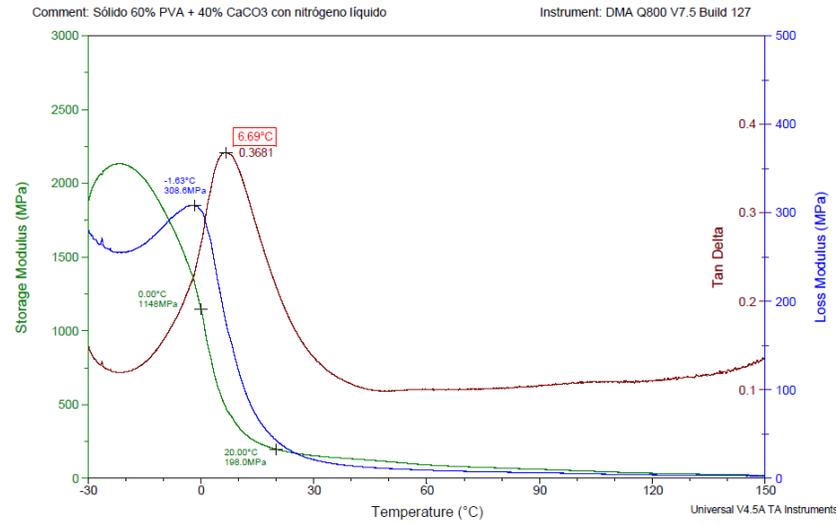


Figura 4.12 Termogramas de los compuestos sólidos de la serie "B", vistos de arriba a abajo correspondientes a las proporciones de CaCO₃ (40, 60 y 70 %) respectivamente

Los ensayos de DMTA muestran que existe una relación entre la proporción de CaCO_3 y los valores de módulos de almacenamiento, identificando un visible aumento de dicho módulo al elevar la proporción de la carga, pasando de ser 198 MPa* en porcentajes de carga de 40 % de CaCO_3 a 1010 MPa* en 70 % de CaCO_3 (para los sólidos), teniendo en cuenta que el E' del PVA sólido es de 106,1 MPa* como se observa en la Figura 2.8. Con estos resultados se evidencia que en composiciones sólidas de mayor contenido de CaCO_3 se obtiene un incremento de hasta 950 % de E' . Por su parte en las espumas se estudió más detalladamente el efecto de las nanocargas. Para composiciones PVA / CaCO_3 (60 / 40) con nanocargas se encontraron valores de E' entre 160 y 165 MPa* aproximadamente, observándose que el valor crece hasta 10 veces más con respecto a su similar sin nanocargas, cuyo valor es de 17 MPa*, al comparar los termogramas obtenidos por ensayos de DMTA también se puede comprobar que los materiales con mayor densidad celular presentan un mayor E' .

Tabla 4.5 Propiedades termomecánicas de los compuestos sólidos preparados, tomadas a partir de los termogramas del DMTA. (Para E' se toman medidas a 0 y 20 °C)

<i>Compuesto [Sólidos]</i>	<i>E'@0 °C [MPa]</i>	<i>E'@20 °C [MPa]</i>	<i>E''máx [°C]</i>	<i>E''máx [MPa]</i>	<i>T_g [°C]</i>	<i>T_g [tan(δ)]</i>
PVA	838,6	106,1	-25,45	438,7	5,48	0,4159
B1	1148,0	198,0	-1,63	308,6	6,69	0,3681
B3	2231,0	526,6	0,33	474,3	11,95	0,3391
B4	3676,0	1010,0	0,46	664,0	12,61	0,2836
BN1	1466,0	350,1	-2,20	412,7	7,39	0,3597
BN3	4728,0	805,1	1,64	887,3	11,75	0,3407
BN4	3679,0	1381,0	9,10	552,0	15,60	0,2300

*Valores de módulos de almacenamiento medidos en el termograma a una temperatura de 20 °C.

Tabla 4.6 Propiedades termomecánicas de las espumas preparadas, tomadas a partir de los termogramas del DMTA. (Para E' se toman medidas a 0 y 20 °C)

Compuesto [Espumas]	E' @0 °C [MPa]	E' @20 °C [MPa]	E'' máx [°C]	E'' máx [MPa]	T_g [°C]	T_g [tan (δ)]
B1	118,7	17,0	0,67	26,06	13,02	0,4015
BN1-3Q	860,2	165,1	-8,83	238,5	9,81	0,3177
BN1-3R	651,5	159,5	-4,21	143,6	9,26	0,2684
BN1-6	292,5	104,5	-7,20	45,5	27,19	0,2416
BN3-1	1396,0	521,4	0,06	201,8	15,25	0,1924

En los termogramas, la transición vítrea del PVA sólido se aprecia en la curva de la $\tan(\delta)$ a una temperatura de alrededor de los 5,5 °C, mientras que para las muestras de sólidos con un contenido de 30 a 70 % de CaCO_3 sin nanocargas esta transición ocurre entre los 6,5 y los 12,5 °C, y para las que contienen nanocargas ocurre entre 7,4 y 15,6 °C, mostrando de este modo diferencias significativas con respecto a la variación de carga y estableciendo una clara dependencia con la composición, ya que a mayores cantidades de carga se observa un aumento considerable de la T_g , el cual es más notable en las muestras que contienen grafeno y montmorillonita, indicando que las mezclas poseen una buena estabilidad debido a la compatibilidad de sus componentes. En las espumas con nanocargas se obtuvo un comportamiento similar encontrándose la T_g entre los 9 y los 15 °C, siendo importante destacar el efecto de modificación de las propiedades térmicas del polímero espumado producto de la exposición a grandes cantidades de CO_2 en estado supercrítico durante el tiempo de saturación, que tiene como resultado el aumento del valor de la T_g .

El DMTA es una técnica de gran importancia, en especial para los materiales poliméricos, ya que este ensayo posee una gran sensibilidad que nos permite observar y detectar los cambios internos a nivel molecular que ocurren en el material permitiéndonos de este modo determinar la morfología y las fases cristalinas del material.

La Figura 4.13 muestra la tendencia entre la $\tan(\delta)$ y la fracción volumétrica de la carga. Se aprecia indirectamente el aumento de E' en función de la carga para las distintas series preparadas.

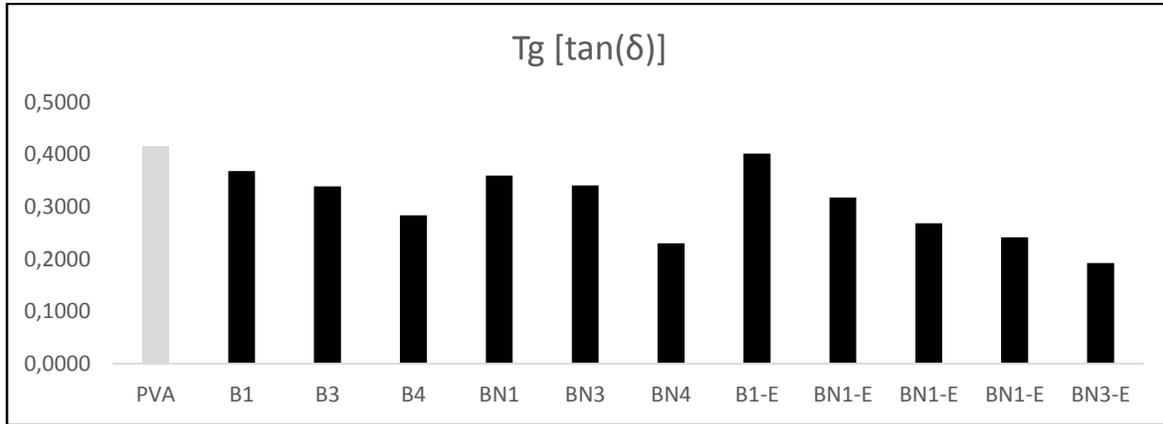


Figura 4.13 Diagrama de tendencia donde se observa la relación de la $\tan(\delta)$ vs Composición.

Para establecer una relación entre la fracción volumétrica de las partículas y el nivel de homogeneidad de la mezcla, se decidió utilizar el modelo de ley de mezclas para compuestos, comparándolo con los valores experimentales obtenidos. Para estimar el comportamiento límite del material en función de la carga se utilizaron las dos ecuaciones propuestas en la ley de mezclas como lo son:

Para el límite superior del modelo:

$$E'_C = E'_m(1 - V_p) + E'_p V_p \text{ (isodeformación).}$$

Para el límite inferior del modelo:

$$E'_C = \frac{E'_m E'_p}{E'_m V_p + E'_p (1 - V_p)} \text{ (isotensión).}$$

Donde E'_C es el módulo de almacenamiento del compuesto, E'_m y E'_p son los módulos de almacenamiento de la matriz y de las partículas respectivamente y V_p es la fracción en volumen de las partículas. Estas expresiones se utilizaron como una herramienta de predicción de las propiedades elásticas del compuesto y como un elemento clave con el cual se puede definir el nivel de eficiencia de las mezclas, sin olvidar que para futuras

investigaciones los resultados pueden ser utilizados para optimizar los procesos de preparación de los compuestos.

En la Tabla 4.7 se observan los materiales preparados versus las fracciones volumétricas de polímero y cargas de cada uno de ellos. Dichos valores fueron utilizados en el modelo de ley de mezclas.

Tabla 4.7 Fracción volumétrica de la matriz y de las partículas presentes en los compuestos

<i>Compuesto</i>	<i>PVA [%]</i>	<i>CaCO₃ [%]</i>	<i>MMT [%]</i>	<i>xGnP [%]</i>	<i>V_m</i>	<i>V_p</i>
<i>B2</i>	0,89	0,11	0,00	0,00	0,89	0,11
<i>B1</i>	0,76	0,24	0,00	0,00	0,76	0,24
<i>B3</i>	0,58	0,42	0,00	0,00	0,58	0,42
<i>B4</i>	0,47	0,53	0,00	0,00	0,47	0,53
<i>BN2</i>	0,89	0,09	0,01	0,01	0,89	0,11
<i>BN1</i>	0,75	0,19	0,03	0,03	0,75	0,25
<i>BN3</i>	0,57	0,33	0,05	0,05	0,57	0,43
<i>BN4</i>	0,46	0,42	0,06	0,06	0,46	0,54

La comparación se hizo utilizando los resultado experimentales de E' obtenidos de las curvas del DMTA a dos temperaturas, las cuales fueron 0 y 20 °C (Tabla 4.5). Estos valores se compararon gráficamente con los presentados en el modelo de ley de mezclas (Tabla 4.8) como se muestra a continuación:

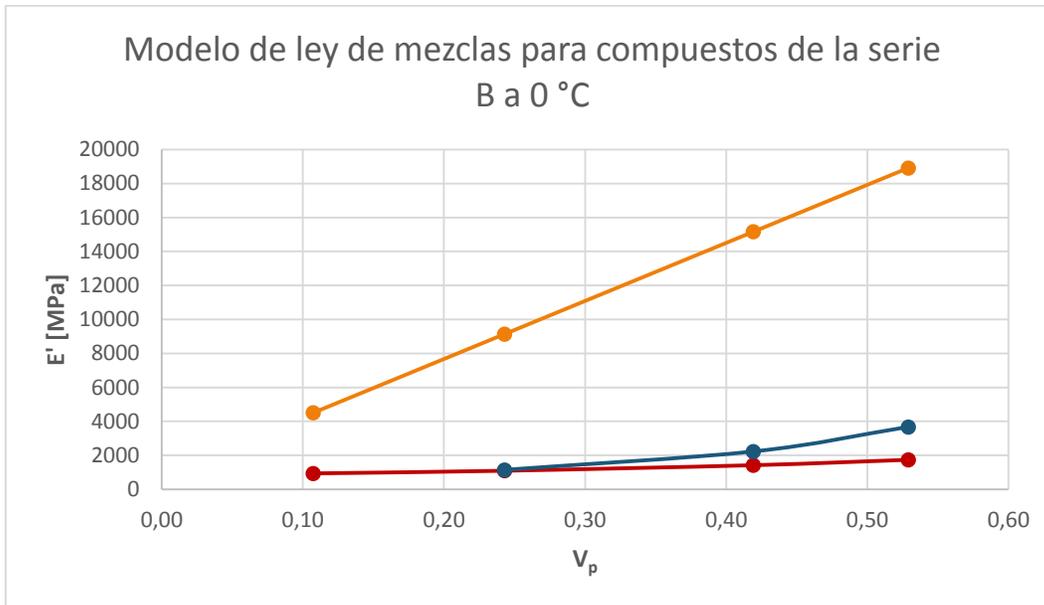


Figura 4.14 Gráfica de módulo de almacenamiento versus fracción volumétrica de partículas, correspondiente a la serie de compuestos "B" con valores cogidos a 0 °C

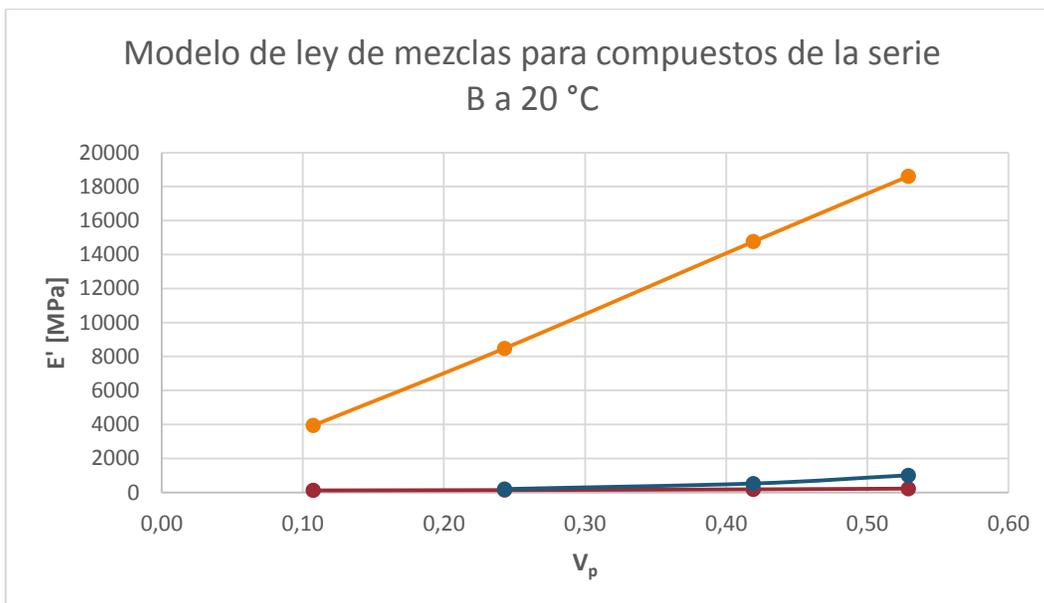


Figura 4.15 Gráfica de módulo de almacenamiento versus fracción volumétrica de partículas, correspondiente a la serie de compuestos "B" con valores cogidos a 20 °C

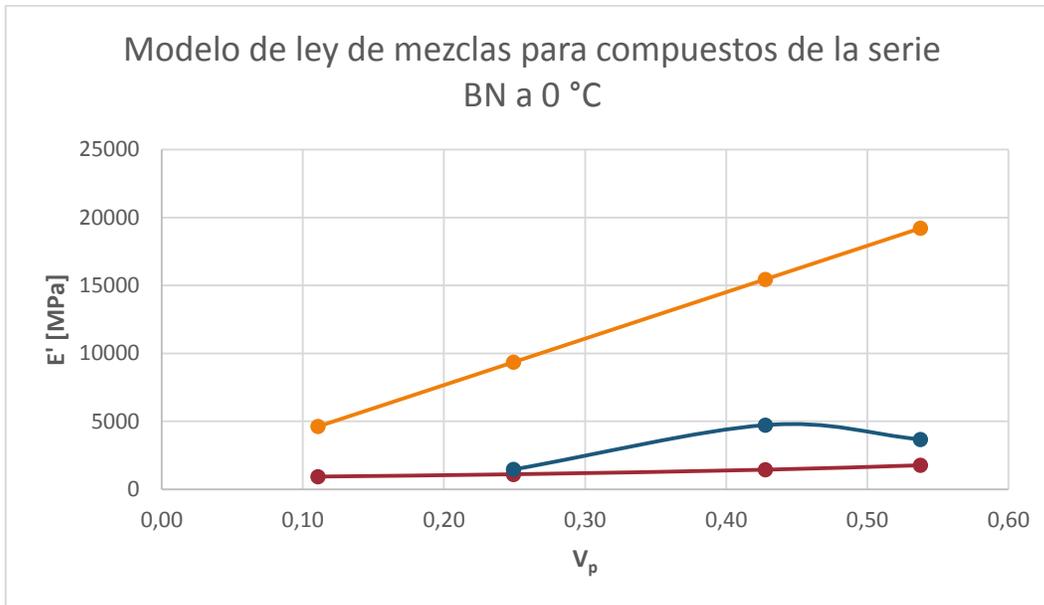


Figura 4.16 Gráfica de módulo de almacenamiento versus fracción volumétrica de partículas, correspondiente a la serie de compuestos "BN" con valores cogidos a 0 °C

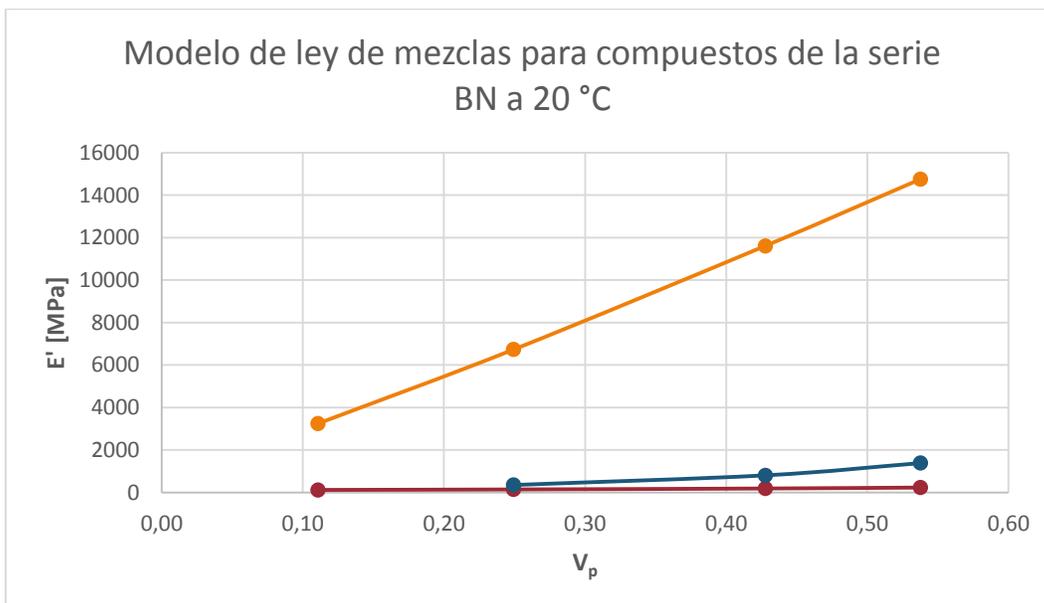


Figura 4.17 Gráfica de módulo de almacenamiento versus fracción volumétrica de partículas, correspondiente a la serie de compuestos "BN" con valores cogidos a 20 °C

En las (Figura 4.14, Figura 4.15, Figura 4.16 y Figura 4.17) la curva naranja corresponde al modelo de isodeformación, la curva roja al modelo de isotensión y la curva azul a los valores experimentales.

Tabla 4.8 Valores teóricos del módulo de almacenamiento (E') obtenidos a partir del modelo de ley de mezclas

Modelo Composite [MPa]	B2	B1	B3	B4
$E'c(recta) 0\text{ }^{\circ}C$	4508,8	9139,5	15164,4	18912,4
$E'c(exponencial) 0\text{ }^{\circ}C$	939,5	1095,1	1421,2	1737,3
$E'c(recta) 20\text{ }^{\circ}C$	3944,4	8480,6	14761,5	18599,9
$E'c(exponencial) 20\text{ }^{\circ}C$	119,2	139,5	182,5	225,0
	BN2	BN1	BN3	BN4
$E'c(recta) 0\text{ }^{\circ}C$	4623,8	9359,0	15453,1	19206,7
$E'c(exponencial) 0\text{ }^{\circ}C$	939,5	1109,3	1445,1	1773,2
$E'c(recta) 20\text{ }^{\circ}C$	3244,4	6729,6	11610,5	14748,8
$E'c(exponencial) 20\text{ }^{\circ}C$	119,2	141,3	185,7	229,8

Como se observa en las (Figura 4.14, Figura 4.15, Figura 4.16 y Figura 4.17) el módulo de almacenamiento presenta un comportamiento similar al modelo de isotensión de la ley de mezclas, con valores ligeramente superiores a medida que aumenta la fracción volumétrica de las partículas, Dicho efecto es más evidente como es de esperarse en los compuestos que contienen nanocargas, en gran medida por el aporte de la montmorillonita y el grafeno a las propiedades elásticas del material, que aún en pequeñas proporciones tiene un efecto considerable en el compuesto polimérico.

En las espumas el estudio comparativo se realizó utilizando una serie representativa de compuestos de la serie BN1. Con el fin de establecer una relación entre la morfología del material, en especial los aspectos estudiados en el apartado 4.1, se decidió tomar el modelo de Gibson y Ashby en el que se comparan principalmente dos parámetros, el módulo de almacenamiento relativo (que es una relación del módulo de la espuma con el módulo de la fase sólida del material) y la densidad relativa.

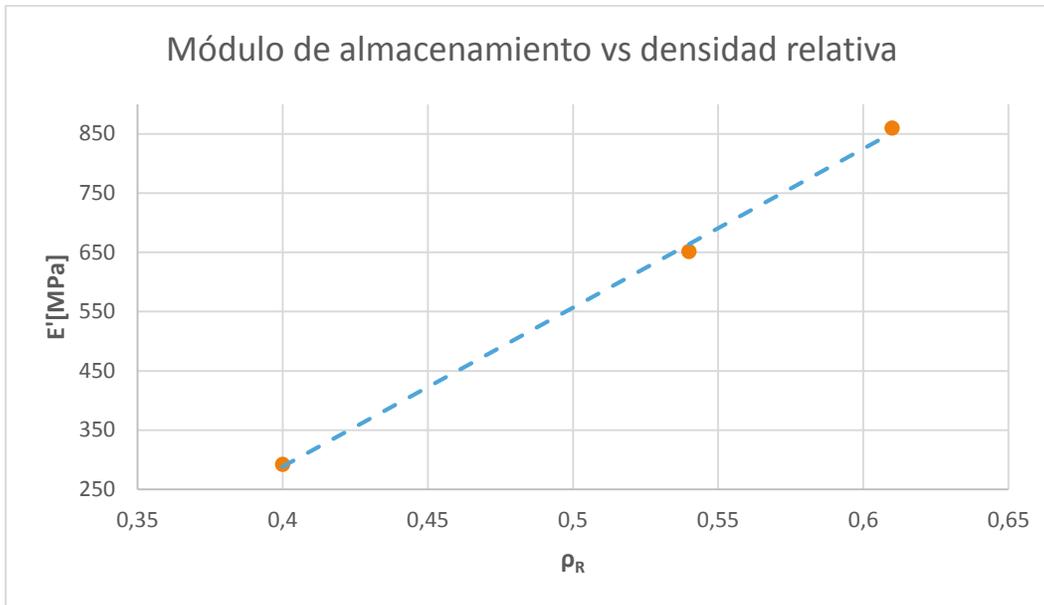


Figura 4.18 Módulo de almacenamiento vs densidad relativa de espumas BN1

En la Figura 4.18 se logra apreciar el efecto que tiene la densidad de la espuma en el módulo de almacenamiento, destacando que a mayores densidades se obtienen mayores módulos de almacenamiento relativos, como por ejemplo en la composición estudiada E' pasó de 292,5 MPa con una densidad relativa de 0,4 a 860,2 MPa con una densidad relativa de 0,61.

4.2.3 Cono calorimétrico

En la Figura 4.19 se presentan las curvas de la tasa de liberación de calor (**HRR**) en función del tiempo para los compuestos preparados sin espumar. De manera cuantificada se muestran los principales parámetros obtenidos a partir de los ensayos en el cono calorimétrico tanto para los sólidos como para las espumas en las Tabla 4.9 y Tabla 4.10. En dichas tablas se muestra el tiempo de ignición (**TTI**), los valores máximos de la tasa de liberación de calor (**PHRR**) así como el calor total liberado (**THR**) y finalmente el porcentaje en peso del material que quedo luego del ensayo.

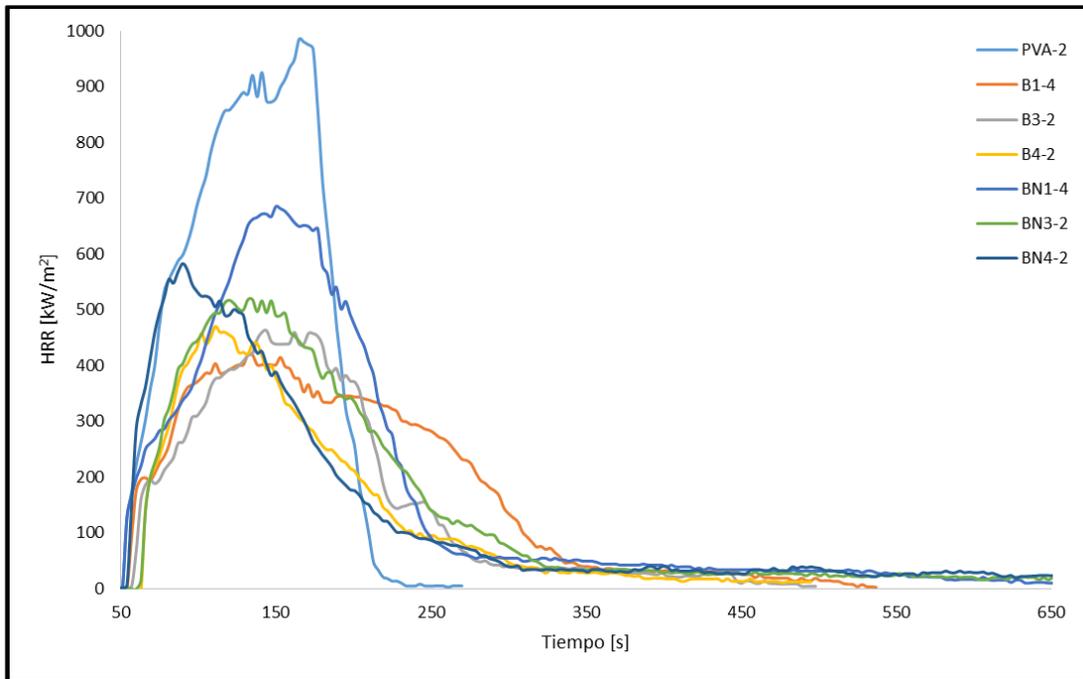


Figura 4.19 Evolución del HRR con el tiempo para los sólidos

En lo correspondiente a las composiciones sin espumar de la serie B, el efecto más significativo de mejora en cuanto al comportamiento frente al fuego se observa en las formulaciones con mayor cantidad de carga mineral sin nanopartículas. En estos compuestos se aprecia una reducción (de hasta un 57 %) del máximo pico de la tasa de liberación de calor (PHRR).

Tabla 4.9 Principales parámetros de los sólidos obtenidos a partir de las curvas del cono calorimétrico

Formulación	CaCO ₃ [%]	TTI [s]	PHRR [kW / m ²]	THR [MJ / m ²]	Residuo [%]
PVA	0	34	984,99	105,10	0,5
BN1	32	29	684,98	94,44	26,4
B1	40	27	419,51	82,97	36,9
BN3	48	46	517,92	72,37	49,1
BN4	56	36	582,59	68,04	59,6
B3	60	42	462,42	66,97	58,6
B4	70	44	469,94	51,01	69,2

Por otra parte, se observa una clara reducción en el calor total liberado (THR), a medida que se agrega CaCO_3 a la mezcla. Lo anterior se muestra en la Figura 4.20 para la cual se ordenó de menor a mayor porcentaje de carga mineral. Además se realizó una corrección del THR según el espesor de cada disco preparado, para tomar en cuenta el calor liberado según el tamaño de la muestra. Se puede observar como el CaCO_3 mejora las propiedades ignífugas del PVA posiblemente por la creación de una capa con mayor cohesión en la superficie del material.

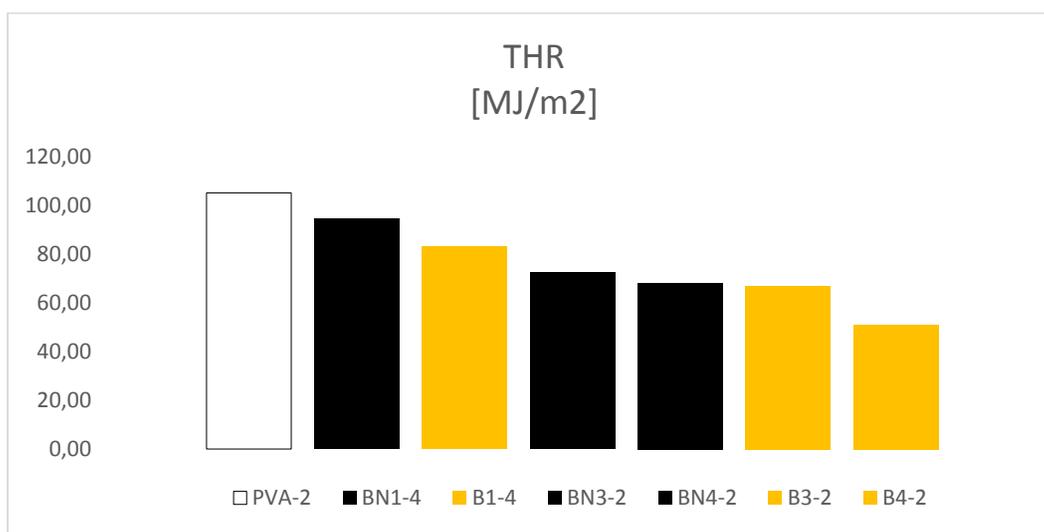


Figura 4.20 THR de compuestos de PVA / CaCO_3 con y sin nanopartículas

Además, es posible notar, que el porcentaje correspondiente al peso de las cenizas obtenidas, luego de extinguirse la llama, es bastante cercano al porcentaje en peso, agregado de carga mineral sobre el PVA. Lo cual sugiere que el PVA es consumido en su mayoría y que el CaCO_3 actúa de manera eficiente como sistema ignífugo. En la Figura 4.21 se ve claramente una tendencia creciente en la cantidad de residuo resultante luego del ensayo a medida que el porcentaje de CaCO_3 aumenta.

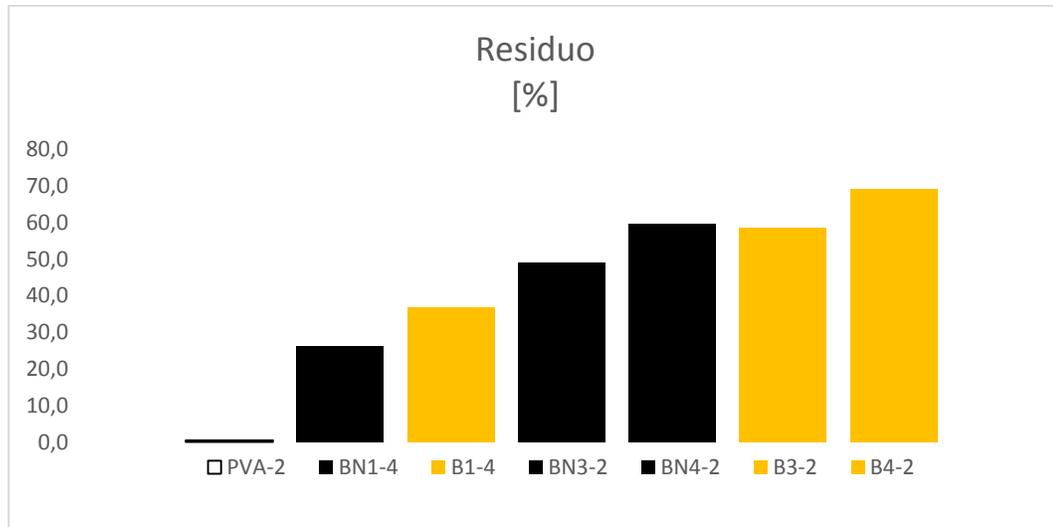


Figura 4.21 Porcentaje de residuo obtenido luego de extinguirse la llama. Ordenado en forma creciente con respecto a su composición de CaCO_3

En el caso de las espumas, se logró preparar muestras para las composiciones B1 y BN1. Se observan valores de THR significativamente menores que los materiales no espumados así como una mayor cantidad de residuo obtenido en las cenizas luego de la combustión (Tabla 4.10). Igualmente los picos máximos de liberación de calor reflejan una mejora en cuanto al comportamiento frente al fuego, efecto de la reducción de la fracción volumétrica de polímero disponible al espumar.

Tabla 4.10 Principales parámetros de las espumas de las espumas B1 y BN1

Formulación	TTI [s]	PHRR [kW / m^2]	THR [MJ / m^2]	Residuo [%]
BN1-E	13	429,83	41,94	29,2
B1-E	3	422,41	29,67	38,1

Capítulo 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 DISCUSIÓN GENERAL

En la actualidad se ha visto un notable incremento de publicaciones científicas relacionadas con el estudio de materiales compuestos poliméricos, debido en gran parte al especial interés que ha despertado este tipo de materiales sobre los investigadores a nivel mundial, ya que como se ha discutido a lo largo de la presente memoria son compuestos que presentan una buena relación entre las propiedades de las fases que lo conforman (matriz polimérica / carga), convirtiéndolos de esta forma en multifuncionales y a las espumas en materiales multifuncionales ligeros, ampliando en buena medida sus posibles aplicaciones. Estas investigaciones muestran el efecto de incorporar cargas (nanopartículas) en compuesto poliméricos, destacando principalmente los beneficios que se obtienen en las espumas, en especial en su estructura celular y sus propiedades mecánicas.

La presente memoria aborda el estudio de las espumas de PP / PVA y espumas de PVA con nanopartículas, considerando el efecto de la variación en la proporción de las fases sobre las propiedades para ambos casos. Para las espumas de PP / PVA se apreció por medio del SEM la obtención de estructuras celulares anisotrópicas parcialmente abiertas, resultado que vale destacar ya que las espumas de polipropileno poseen generalmente estructuras celulares cerradas que hasta ahora limitaban su campo de aplicación. Por otra parte se observó el aporte estructural y la influencia de las partículas sobre las celdas de las espumas de PVA, identificando aristas de mayor espesor y mejores propiedades termomecánicas.

5.2 CONCLUSIONES

A continuación se enumeran las principales conclusiones de esta investigación:

Se logró preparar compuestos de PVA con cargas minerales que presentaron homogeneidad en su estructura. Estas se obtuvieron por medio del mezclador Brabender con una buena dispersión de partículas en su interior, que facilitó el posterior proceso de espumación.

Se logró preparar una serie de compuestos de PP / PVA que mostraron visiblemente una mezcla con fase homogénea entre los dos polímeros. Se evidenció que la preparación de espumas de PP con una estructura celular parcialmente abierta es viable al espumar mezclas de compuestos PP / PVA.

La incorporación de nanocargas en la matriz polimérica de PVA resulta en espumas más isotrópicas, de menor expansión, con mayores densidades celulares y con estructuras de menor tamaño de celda debido al efecto de nucleación que estas partículas causan sobre el compuesto.

El efecto de incorporar nanocargas de montmorillonita y grafeno refuerza la resistencia de la matriz polimérica, en especial por su capacidad de inducir la formación de celdas con aristas de mayor espesor durante el proceso de espumación.

Se ha estudiado la influencia de la presencia de las nanopartículas de montmorillonita (MMT) y grafeno (xGnP) sobre la estructura y propiedades termomecánicas de espumas de poli(alcohol vinílico) producidas mediante un proceso de espumación física, con la presencia de dióxido de carbono como agente espumante.

Los análisis en el DSC mostraron una supresión de las señales de transición térmica (T_c y T_m) en aquellas composiciones con alto contenido de carga mineral y nanopartículas (concentraciones mayores al 60 % de carga).

Con la presencia de carga mineral de 40 y 60 % con nanopartículas, la temperatura de fusión del polímero se ve incrementada.

En cuanto al porcentaje de cristalinidad del polímero, se encuentra su valor más alto con concentraciones de 20 % de CaCO_3 , a medida que aumenta este valor, la cristalinidad comienza a disminuir hasta el punto de ser prácticamente nulo.

La incorporación de CaCO_3 y nanopartículas en las espumas eleva el módulo de almacenamiento, demostrando la capacidad que poseen este tipo de cargas de reforzar mecánicamente las espumas.

La incorporación de CaCO_3 resulta en un aumento de la temperatura de transición vítrea del material, siendo proporcional a la carga. En compuestos que contienen nanocargas este efecto es mayor.

El proceso de espumación en compuestos cargados con CaCO_3 aumenta la temperatura de transición vítrea producto de la exposición que tiene el PVA a CO_2 supercrítico dentro del reactor durante la fase de saturación.

Respecto al comportamiento frente al fuego, los efectos más significativos de mejora es provocado por la incorporación de carga mineral, con una reducción notable en el THR y un aumento en la cantidad de residuo obtenido luego de extinguirse la llama. Estos efectos se ven aún más marcados en las composiciones que fueron espumadas, efecto directo de la inferior fracción volumétrica del polímero en las espumas.

5.3 LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Es factible considerar el estudio detallado de la influencia que tienen los parámetros de espumación sobre la estructura celular de las espumas preparadas, de esta manera sería posible establecer las condiciones que permitirían espumas con mayor grado de expansión y con estructuras celulares más isotrópicas.

Es recomendable la optimización de las proporciones de los compuestos y de las condiciones de preparación con el fin de hacer un estudio más profundo sobre la influencia de la estructura celular y la orientación de las nanopartículas en la matriz sobre el comportamiento frente al fuego, la conducción térmica y las propiedades mecánicas de los compuestos sólidos y de las espumas.

También se debe buscar la optimización de los componentes, combinando altos porcentajes de cargas minerales y pequeños de nanopartículas para la obtención de características ignifugas a menores porcentajes totales de carga en espumas de PVA.

Profundizar en el estudio sobre las causas y fenómenos que generan la obtención de fases cristalinas de alta estabilidad térmica y una doble (T_g) en compuestos con elevados contenidos de carga.

Establecer un estudio sobre el aporte de cada tipo de carga sobre la morfología y las propiedades del material.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Antunes, M., Gedler, G., Realinho, V., & Velesco, J. I. (2012). *Influencia de las nanocargas en las propiedades termomecánicas de espumas poliméricas*. Terrassa: Centro Catalán del Plástico.
2. Ashby, M., & Johnson, K. (2010). *Materials and Design: The Art and Science of Material Selection in Product Design*. Oxford.
3. ASTM-16040-99. (s.f.). *Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis*.
4. Bernal Ortega, M. d. (2012). *Estudio de nanocompuestos de espumas de poliuretano reforzadas con nanocargas en base carbono*. Valencia.
5. Besednjak, A. D. (2005). *Materiales Compuestos: Procesos de Fabricación de Embarcaciones*. Barcelona, España.
6. Bilyeu, B., Brostow, W., & Kevin P., M. (2000). *Compuestos epóxicos termoestables y sus aplicaciones*. Denton.
7. Biteau, H., Steinhaus, T., Schemel, C., & Simeoni, A. (s.f.). *Calculation methods for the heat release rate of materials of unknown composition*.
8. Botella, R. M. (2005). *Reología de suspensiones cerámicas*. Madrid.
9. Brown, T., Idoine, N., Raycraft, E., Shaw, R., Deady, E., Rippingale, J., . . . Rodley, J. (2014). *World Mineral Production 2008-2012*. Keyworth, Nottingham, England.
10. Canon Communications LLC. (2007). *Modern Plastics: World Encyclopedia*. Los Angeles, CA, Estados Unidos.
11. Cornement, F. (2006). *Comportamiento térmico y mecánico de mezclas de PC/PET con altos contenidos de PC*. Terrassa.
12. Coronas Ceresuela, J. (2013). *Química Básica Para Ingenieros*. Zaragoza.
13. de Sousa Antunes, M. (2010). *Preparación y caracterización de espumas multifuncionales a base de nanocompuestos de poliolefinas*. Terrassa, Barcelona, España.
14. Espinosa Fernández, M. A. (2003). *Nuevos polímeros retardantes a la llama: novolaca-benzoxazina-epoxi*. Tarragona.

15. Fernández Lladó, J. (2012). *Análisis del comportamiento al fuego de materiales de construcción con adición de PCM*. Barcelona.
16. Groover, M. P. (2010). *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*.
17. Guirguis, O. W., & Moselhey, M. T. (2012). *Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends*. Cairo.
18. Hallensleben, M. L. (2007). Polyvinyl Compounds, Others. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
19. Harper, C. A. (2000). *Modern Plastics Handbook*. Maryland: McGraw-Hill.
20. Hilyard, N., & Cunningham, A. (1994). *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*. London.
21. Huang, G., Gao, J., Wang, X., Liang, H., & Ge, C. (2011). *How can graphene reduce the flammability of polymer nanocomposites?*
22. León Molina, H. B. (2011). Caracterización Térmica, Morfológica y Determinación de las Propiedades de Resistencia a la Tensión de Mezclas de Polivinil Alcohol (PVOH) y Almidón de Yuca. Bogotá, Colombia.
23. Maier, C., & Calafut, T. (1999). *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*. United States: William Andrew Publishing.
24. Maier, C., & Haber, T. (1998). *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*. Norwich, NY, United States of America: Plastics Design Library.
25. Marchante Rodríguez, V. (2012). *Síntesis y caracterización de nanopigmentos basados en nanoarcillas. Aplicación en polímeros termoplásticos y evaluación de propiedades físico químicas*. Alicante.
26. Martínez, G., & Salavagione, H. (2010). *Nanocompuestos poliméricos a partir de grafeno*. Madrid.
27. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., . . . Frisov, A. A. (2004). Electric field effect in atomical thin carbon films. *Science*.
28. Presas Mata, M. (2008). *Comportamiento mecánico de materiales celulares de carburo de silicio*. Madrid.

29. Pritchard, G. (2005). *Plastics Additives Rapra Market Report*. Shawbury, Reino Unido.
30. Realinho, V., Antunes, M., Haurie, L., MasPOCH, M. L., & Velasco, J. I. (2012). *Espumas ignífugas de poliolefina libres de halógenos*. Barcelona.
31. Reverchon, E., & Cardea, S. (2006). *Production of controlled polymeric foams by supercritical CO₂*. Fisciano: ScienceDirect.
32. Scott, G. (1997). Abiotic Control of Polymer Biodegradation. En *Trends in Polymer Science*. Cambridge, UK.
33. Sendijarevic, V., & Klempler, D. (2004). *Polymeric Foams and Technology* (2nd ed.). Munich, Alemania: Hanser.
34. Sinha, S. R., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites. Sainte-Foy, Quebec, Canada.
35. Strawhecker, K. E., & Manias, E. (2000). *Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites*. Pennsylvania: Chem Mater.
36. Ujhelyiová, A., Strecká, Z., Bolhová, E., Dulíková, M., & Bugaj, P. (2007). *Polypropylene Fibres Modified by Polyvinyl Alcohol and Nanoadditive. Structure and Properties*. Bratislava: Fibres & Textiles in Eastern Europe.
37. Vieyra Ruiz, H. (2009). *Elaboración de polímeros biodegradables polietileno-almidón y estudio de biodegradabilidad*. México, D.F.
38. Wang, B., Wang, Q., & Li, L. (2013). Morphology and Properties of Highly Talc and CaCO₃ Filled Poly(vinyl alcohol) Composites Prepared by Melt Processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 1-8.
39. Zhai, W., Yu, J., Wu, L., Ma, W., & He, J. (2006). *Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams*. Beijing.
40. Zheng, G. Q., Li, X. D., Wang, X. M., Ma, J. F., & Gu, W. Z. (2008). *Structural characteristics of poly(vinyl alcohol)-calcium carbonate composites prepared by sequential method*. Chengdu.

REFERENCIAS ELECTRÓNICAS

1. Ceresana. (Agosto de 2012). *Market Study: Polypropylene*. Recuperado el 10 de Marzo de 2014, de <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/polypropylene-market-share-capacity-demand-supply-forecast-innovation-application-growth-production-size-industry.html>
2. Domínguez, N. (5 de 10 de 2010). *Público*. Obtenido de <http://www.publico.es/340050/el-nobel-que-nacio-en-una-papeleria>
3. IMERYS Minerals Ltd. (21 de Mayo de 2014). *IMERYS performance minerals*. Obtenido de <http://www.imerys-perfmins.com/calcium-carbonate/eu/calcium-carbonate-plastic.htm>
4. PlasticNews. (9 de Septiembre de 2013). *Global PP market to reach 62.4 million metric tons*. Recuperado el 6 de marzo de 2014, de <http://www.plasticsnews.com/article/20130909/NEWS/130909948/global-pp-market-to-reach-62-4-million-metric-tons#>
5. Schewe, P. F. (6 de 10 de 2010). *Phys*. Obtenido de [phys.org/news205575481.html]
6. XG Sciences. (s.f.). *XG Sciences: The Material Difference*. Recuperado el 3 de 2014, de <http://xgsciences.com/products/graphene-nanoplatelets/grade-m/>